Einfluß von Inhibitoren und Promotoren auf Explosionsgrenzen und Flammenfrontgeschwindigkeiten von Brenngas-Luft-Gemischen

von
Norbert Gütlein

Erlangen, 1986

Einfluß von Inhibitoren und Promotoren auf Explosionsgrenzen und Flammenfrontgeschwindigkeiten von Brenngas-Luft-Gemischen

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Norbert Gütlein

Erlangen, 1986

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	9.10.1986
Tag der Promotion:	3.12.1986
Dekan	Prof. Dr. H. Brand
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Hofmann
	Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von September 1982 bis Oktober 1986.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Hofmann für die Themenstellung und die fachliche Betreuung. Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Forschungsvorhaben wurden von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. Den zuständigen Stellen danke ich für die Bereitstellung der entsprechenden Mittel.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen, die mich bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten tatkräftig unterstützt haben. Zu nennen sind hier v. a. die Herren Gerhard Dommer, Manfred Walter und Wolfgang Gaeckel von der Elektronikwerkstatt, Peter Scheler, Karl Roth, Georg Richter und Michael Schmacks von der mechanischen Werkstatt des Instituts, die Bauteile für die Versuchsanlagen angefertigt oder bei aufgetretenen Defekten schnell geholfen haben. In der gleichen Weise unterstützte mich Herr Konrad Händel mit der Anfertigung aller benötigten Glasgeräte. Die Herren Dr. Gerhard Schmidt und Peter Widlok unterwiesen mich im Gebrauch der vorhandenen Versuchseinrichtungen und waren bei Problemen immer ansprechbar. Frau M. Schmieding führte einen großen Teil der Fotoarbeiten aus.

Danken möchte ich auch allen hier namentlich nicht genannten Personen, auch außerhalb der Universität, die mich beim Fortgang dieser Arbeit, aber auch in nicht-fachlichen Angelegenheiten unterstützt haben.

Ein besonderes Dankeschön gilt allen studentischen Hilfskräften, ohne deren Engagement die vielen Einzelversuche gar nicht möglich gewesen wären. In zeitlicher Reihenfolge waren dies Kurt Will, Detlef Löw, Reinhard Wolf, Andreas Opitz und Detlef Prager.

Nicht zuletzt danke ich Frau Renate Wagner für die Anfertigung der maschinengeschriebenen Fassung dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538124_0008

Inhaltsverzeichnis Seite

1.	**Einführung und Aufgabenstellung**	1
2.	**Beeinflussung von Flammengeschwindigkeit, Explosionsgrenzen und Flammentemperaturen durch Additive**	4
2.1.	Inhibitoren	4
2.1.1.	Vorbemerkungen	4
2.1.2.	Charakterisierung verschiedener Untersuchungsmethoden	8
2.1.3.	Halogenhaltige Verbindungen	17
2.1.3.1.	Halogenierte Kohlenwasserstoffe (Halone)	17
2.1.3.1.1.	Explosionsgrenzen	17
2.1.3.1.2.	Flammengeschwindigkeiten	28
2.1.3.2.	Halogenwasserstoffe und Halogene	35
2.1.3.3.	Beeinflussung weiterer Kenngrößen durch Halogenverbindungen	39
2.1.3.4.	Mechanismen der Inhibierung durch Halogenverbindungen, Flammenstrukturen	43
2.1.4.	Metallverbindungen	53
2.1.5.	Kohlenwasserstoffe und sonstige organische Verbindungen	57
2.1.6.	Inertgase und weitere anorganische Verbindungen	60
2.1.7.	Heterogene Inhibierung	63
2.2.	Promotoren	65
2.3.	Zusammenfassung	68
3.	**Theoretische Ansätze zur Beschreibung der Effekte bei der Beimischung von Additiven zu Flammen**	70
3.1.	Exakte Modellierung von Flammen	70
3.2.	Vereinfachtes Flammenmodell	74
4.	**Experimentelle Untersuchungen**	80
4.1.	Bestimmung von Explosionsgrenzen	80
4.1.1.	Optische Bestimmung von Explosionsgrenzen in der Standard-Glasapparatur nach DIN 51 649	80
4.1.1.1.	Aufbau der Apparatur	80
4.1.1.2.	Gasmischung, -dosierung und -analyse	82
4.1.1.3.	Funkenerzeugung	84
4.1.1.4.	Flammenbeobachtung und Zündkriterium	87
4.1.1.5.	Durchführung der Experimente	90
4.1.2.	Messungen im Explosionsautoklaven	91
4.2.	Bestimmung von Flammengeschwindigkeiten	93
4.3.	Messung von Flammentemperaturen	98

5.	**Ergebnisse der Untersuchungen**	**102**
5.1.	Explosionsgrenzen	102
5.1.1.	Darstellung der Versuchsergebnisse	102
5.1.1.1.	Systeme der Zusammensetzung Methan-Halon-Luft	102
5.1.1.2.	System Butan-Jodmethan-Luft	107
5.1.1.3.	System Butan-MTBE-Luft	108
5.1.1.4.	System Methan-Distickstoffmonoxid-Luft	109
5.1.2.	Einflußnehmende Parameter	111
5.1.2.1.	Zündenergie	111
5.1.2.2.	Anfangstemperatur	113
5.1.2.3.	Art des verwendeten Brenngases	116
5.1.2.4.	Zusammensetzung des Additivs	124
5.1.3.	Zusammenfassung der Ergebnisse der Explosionsgrenzenbestimmungen	126
5.2.	Flammengeschwindigkeiten	129
5.2.1.	Darstellung der experimentellen Ergebnisse	129
5.2.1.1.	Systeme mit Wasserstoff als Brenngas	129
5.2.1.1.1.	Halone	129
5.2.1.1.2.	Inertgase und SF_6	134
5.2.1.1.3.	Oxogenate	135
5.2.1.2.	Systeme mit Methan als Brenngas	138
5.2.1.2.1.	Halone und SF_6	138
5.2.1.2.2.	Promotoren (N_2O und CH_3NO_2)	143
5.2.2.	Einfluß der Ausgangstemperatur	146
5.2.3.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Flammengeschwindigkeitsmessungen	149
5.2.3.1.	Charakterisierung der Wirksamkeit von Additiven	149
5.2.3.2.	Einfluß von Brenngas und Brenngaskonzentrationen	154
5.2.3.3.	Einfluß der Inhibitorkonzentration, Zusammenhang zwischen Flammengeschwindigkeit und Explosionsgrenzen	157
5.3.	Flammentemperaturen	159
6.	**Zusammenfassung**	**163**
7.	**Anhang: Tabellarische Zusammenfassung verschiedener Meßergebnisse**	**166**
8.	**Symbolverzeichnis**	**175**
9.	**Literaturhinweise**	**177**

1. Einführung und Aufgabenstellung

Bei der Beförderung, Lagerung oder Umsetzung brennbarer Gase und Flüssigkeiten werden sogenannte sicherheitstechnische Kennzahlen benutzt, die die Beurteilung der bei der Handhabung dieser Stoffe auftretenden Gefahren erlauben und die Festlegung von Schutzmaßnahmen in explosionsgefährdeten Betriebsstätten ermöglichen.

Zu den für brennbare Gase und Dämpfe gebräuchlichen sicherheitstechnischen Kenngrößen gehören u.a.:

- Flammpunkt
- untere und obere Explosionsgrenze
- Zündtemperatur
- Mindestzündenergie
- maximaler Explosionsdruck
- maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit
- Löschabstand
- laminare Flammengeschwindigkeit

Da die genannten Größen von der Konzentration der eingesetzten Substanzen, vom Umgebungsdruck, der Ausgangstemperatur und von apparatespezifischen Einflüssen abhängig sind, müssen sie unter praxisnahen Bedingungen experimentell ermittelt werden.

Die in Tabellen wie dem Standardwerk von Nabert und Schön /1/ von Fachleuten empfohlenen Werte gelten nur für Reinstoffe unter bestimmten Betriebsbedingungen. Die Anwesenheit weiterer Substanzen, oft bereits in sehr geringen Mengen, verändert die für Reinstoffe geltenden Kenngrößen.

Zu den Stoffen, die Flammenreaktionen beeinflussen können, zählen die sogenannten Inhibitoren und Promotoren. Bei Inhibitoren handelt es sich um Stoffe, die zu einer Verlangsamung der Flammenreaktion führen, was sich in der Verringerung der laminaren Flammengeschwindigkeit als globaler Reaktionsgeschwindigkeit der Ver-

brennung, der Einengung des Explosionsbereichs oder auch in der Erhöhung der Zündtemperatur äußert /2/. Zur Unterscheidung von den Inertgasen, die prinzipiell die gleichen Einflüsse, jedoch erst bei höheren Konzentrationen, bewirken, geht man davon aus, daß Inhibitoren in einer Art negativer Katalyse in den chemischen Ablauf der Verbrennungsreaktion eingreifen.

Promotoren, oft auch als Katalysatoren bezeichnet, bewirken den umgekehrten Effekt von Inhibitoren, d.h. sie wirken reaktionsbeschleunigend. Zur Abgrenzung von der sogenannten flammenimmanenten Katalyse soll hier davon ausgegangen werden, daß es sich bei Promotoren um Stoffe handelt, deren Zugabe zu einem Brenngas-Oxidator-Gemisch zu einer Erweiterung des Explosionsbereiches, einer Erhöhung der Flammengeschwindigkeit, einer Erniedrigung der Mindestzündenergie, oder zu einer Erhöhung der Flammentemperatur führt.

Der praktische Einsatz von Inhibitoren, z.B. der Zusatz von Bleiverbindungen zu Ottokraftstoffen oder die Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen in Feuerlöschsystemen, sowie das allgemeine Interesse an den Mechanismen der Flammenausbreitung haben dazu geführt, daß im Falle der Inhibitoren eine fast unübersehbare Menge von Veröffentlichungen existiert, die einerseits die sicherheitstechnische Beurteilung, andererseits die chemischen Mechanismen der Flammenlöschung behandeln. Eine Aufgabe dieser Arbeit sollte es sein, eine Sichtung und Ordnung solcher Resultate durchzuführen, und sie mit eigenen Messungen, die mit modernen Untersuchungsverfahren durchzuführen waren, zu vergleichen.

Die Explosionsgrenzen und laminaren Flammenfrontgeschwindigkeiten sollten für ausgewählte Brenngas-Additiv-Luft-Gemische vermessen werden, wobei gegebenenfalls optimale Inhibitoren ausgewählt werden sollten. Eine weitere Aufgabe bestand in der Suche nach geeigneten Beziehungen, die die Zusammenhänge zwischen den untersuchten Kennzahlen und den einflußnehmenden Größen oder anderen sicherheitstechnischen Kennzahlen in möglichst allgemeiner Form wiedergeben, und dadurch zu einer Verringerung des experimentel-

len Aufwandes z.B. bei der sicherheitstechnischen Auslegung von Anlagen beitragen könnten.

Im Falle der Promotoren war zu untersuchen, inwieweit die für die Inhibitoren gültigen Gesetzmäßigkeiten auch auf Promotoren anwendbar sind. Mit Hilfe der vorhandenen Versuchseinrichtungen sollten Systeme, die möglicherweise zu einer wirtschaftlicheren Führung technischer Verbrennungsvorgänge führen könnten, getestet werden.

2. Beeinflussung von Flammengeschwindigkeit, Explosionsgrenzen und Flammentemperaturen durch Additive

2.1. Inhibitoren

2.1.1. Vorbemerkungen

Der Einsatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen in Feuerlöschsystemen und die Zufügung von Bleiverbindungen zu Ottokraftstoffen sind Beispiele für die technische Verwendung von Inhibitoren bei Flammenreaktionen. Vor allem die erstgenannte Anwendung hat dazu geführt, daß halogenhaltige Verbindungen, und unter diesen vor allem die halogenierten Kohlenwasserstoffe, die wohl am besten auf ihre Wirkungsweise untersuchte Stoffgruppe ist.

Bereits gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurde die feuerlöschende Wirkung von Tetrachlormethan entdeckt, und von Beginn des 20. Jahrhunderts bis in die 60er Jahre kommerziell genutzt. Ende der 20er Jahre wurde Methylbromid als Feuerlöschmittel erkannt und in Deutschland und England während des 2. Weltkrieges in Flugzeugen und auf Schiffen eingesetzt. Wegen seiner großen Giftigkeit wurde es noch während des Krieges durch Chlorbrommethan (CB) ersetzt. CB wurde ab 1939 von der zivilen US-Luftfahrt und später von der U.S. Air Force zur Bekämpfung von Motorbränden und in mobilen Handfeuerlöschern eingesetzt /3,4/.

Nach Ende des 2. Weltkriegs startete die U.S. Army ein Forschungsprogramm zur Entwicklung wirksamer aber weniger toxischer Feuerlöschmittel. Als Ergebnis wurden CF_3Br, CF_2Br_2, CF_2BrCl und $C_2F_4Br_2$ aus einer Auswahl von etwa 60 Verbindungen zur weiteren Verwendung vorgeschlagen, und in den USA und Großbritannien im militärischen Bereich eingeführt. Aus dieser Zeit stammt eine Nomenklatur für Halogenkohlenwasserstoffe, die auf eine Empfehlung von Downing, Eiseman und Malcolm /5/ zurückgeht. Das unhandliche Wort "halogenierter Kohlenwasserstoff" wurde durch das aus dem Anfang und Ende der englischen Bezeichnung Halogenated Hydrocarbon gebil-

dete Akronym "Halon" ersetzt. Dieser Bezeichnung wird eine maximal fünfstellige Zahl nachgestellt, deren Ziffern in dieser Reihenfolge die Zahl der Kohlenstoff-, Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodatome im Molekül angeben. Endständige Nullen werden weggelassen.

Im zivilen Bereich werden heute nur noch zwei Halontypen verwendet, CF_3Br (Halon 1301) und CF_2BrCl (Halon 1211). Die jahrzehntelangen Testversuche, die neben der Effektivität auch die Toxizität des jeweiligen Stoffes und seiner Verbrennungsprodukte, die physikalischen Eigenschaften und die sich daraus ergebenden konstruktiven Erfordernisse zu berücksichtigen hatten, fanden zwischen 1964 und 1974 mit diesem Ergebnis ihren Abschluß /6/.

Die Anwendung der beiden genannten Halone gliedert sich in lokale Systeme, wie tragbare oder fest installierte Feuerlöscher, sowie Inertisierungssysteme (total flooding systems). Bei letzteren werden Räume, in denen sich ein Brand- oder Explosionsereignis anbahnt, völlig mit Halon in einer bestimmten Konzentration geflutet. Während man in tragbaren Handfeuerlöschern bevorzugt Halon 1211 verwendet, wird, wegen seiner höheren Wirksamkeit und der Tatsache, daß es sich um das am wenigsten toxische Halon handelt, Halon 1301 für Inertisierungssysteme gewählt /6/.

Die von Brandmeldern ausgelöste Flutung von Computerräumen und EDV-Zentralen mit einer Halon 1301-Konzentration von 5 bis 7 Vol% im Falle eines Brandes in den Räumen selbst oder in der Peripherie der Anlage, die für einen wirksamen Schutz der wertvollen Einrichtungen sorgt, gehört heute zum technischen Standard /7/. Da bei Konzentrationen unter 7 Vol% CF_3Br keine akuten Schädigungen des zentralen Nervensystems auftreten /6/, erlaubt die DIN 14 496 wie auch die Berufsgenossenschaft eine sofortige Flutung, wenn die Räumung der Arbeitsstätte innerhalb von 60 Sekunden möglich ist /7/.

Ebenfalls in steigendem Maße werden in der Industrie Explosionsunterdrückungssysteme mit Halon als Löschmittel installiert. Mit ihnen können sowohl Gas- wie Staubexplosionen in Behältern unter-

drückt werden, unter der Voraussetzung, daß das Löschmittel bereits vor dem Wirksamwerden der Zündquelle gleichmäßig in dem Behälter verteilt ist /8/. Das Löschmittel befindet sich in Containern, die direkt an die zu schützenden Behälter angeflanscht sind. Wird von dem in der Anlage installierten Druckdetektorsystem das Anlaufen einer Explosion gemeldet, so werden die Schnellschlußventile der unter Stickstoffüberdruck stehenden Löschmittelbehälter geöffnet und das Halon über Verteilerdüsen gleichmäßig versprüht. Bartknecht /8/ berichtet von einigen Nachteilen der Halonsysteme. So wird der Explosionsablauf bei zu später Zugabe des Löschmittels verstärkt bzw. es treten Sekundärreaktionen durch dessen Zersetzungsprodukte auf. Bei größeren Behältern versagen herkömmliche Systeme. Der nach einer unterdrückten Explosion durch Abkühlung und Kondensation des Halons erzeugte Unterdruck kann außerdem die Behälter zerstören.

Ein wichtiges Mittel des primären Explosionsschutzes stellt die Zumischung von inerten Bestandteilen zu Brenngas-Luft-Gemischen dar. Nach einer groben Einteilung spricht man von Inerten, wenn die flammenlöschende Wirkung auf dem physikalischen Effekt des Wärmeentzuges beruht. Da jedoch die Grenze zwischen chemischem und physikalischem Mechanismus nicht genau zu ziehen ist, und die "physikalisch" wirksamen Inertgase grundsätzlich die gleichen Effekte verursachen, wenn auch in anderen Konzentrationsbereichen, sollen die Inertgase in dieser Arbeit mit berücksichtigt werden. Der Inertgasbedarf der chemischen Industrie hat in den letzten Jahren stetig zugenommen. Verwendet werden vorwiegend Stickstoff, CO_2 und Wasserdampf, sowie - in speziellen Fällen - Edelgase.

Tetraethylblei (TEL = Tetra Ethyl Lead) und Tetramethylblei (TML = Tetra Methyl Lead) werden seit 1923 bzw. seit 1960 als Additive zur Verbesserung der Klopffestigkeit von Ottokraftstoffen eingesetzt. Der Inhibitor beeinflußt dabei die Selbstzündeigenschaften des unverbrannten Kraftstoff-Luft-Gemischs (Endgas) - die spontane Selbstzündung wird vermieden. Die starke Toxizität und vermutete Umweltgefährlichkeit der Bleialkyle und ihrer Verbrennungsprodukte haben in der BRD zu einer Limitierung der Maximalkonzentration auf

0,15 g Pb/l Kraftstoff geführt /9/. Weitere Bleireduzierungen in der EG und den USA, sowie der zunehmende Einsatz der katalytischen Abgasreinigung, der die Verwendung bleifreier Kraftstoffe erfordert, lassen vermuten, daß die Tage der Bleialkyle als Benzinadditive in absehbarer Zukunft gezählt sind.

Mit dem Rückgang der Bleiverbindungen erhält eine neue Klasse von Oktanzahlverbesserern steigende Bedeutung. Die sogenannten Oxogenate, organische Sauerstoffverbindungen, deren wichtigste Vertreter MTBE (Methyl-tert.-butylether), Methanol und TBA (tert. Butylalkohol) bzw. Methanol-TBA-Mischungen sind, werden dem bleifreien Kraftstoff beigefügt, da das Weglassen der Bleialkyle einen "Einbruch" im vorhandenen Oktanzahlpool verursacht, der durch Veränderung der Raffineriestruktur nicht sofort aufgefangen werden kann /10/. Die genannten Verbindungen sind Brennstoffe, deren Eingreifen in den chemischen Verbrennungsablauf eine Inhibitorwirkung beinhaltet.

2.1.2. Charakterisierung verschiedener Untersuchungsmethoden

Die umfangreiche Literatur über die Wirkungsweise von Inhibitoren enthält auch eine Vielzahl von verschiedenen Untersuchungsverfahren. Um im späteren Text ausführliche Schilderungen der jeweils verwendeten Apparaturen zu vermeiden, sollen hier die wichtigsten Methoden vorab skizziert werden.

Die brandlöschenden Eigenschaften von Halonen oder Inertgasen wie CO_2 werden üblicherweise in praktischen Löschversuchen an Modellbränden untersucht. Gemessen wird die eingebrachte Menge des Löschmittels und die benötigte Einwirkungszeit. Auf die vielfältigen Standardmethoden soll in dieser Arbeit nicht eingegangen werden, es wird auf die Literatur, z.B. den Übersichtsartikel von Ford /3/ verwiesen.

Die inertisierenden Eigenschaften von gas- oder dampfförmigen Additiven werden in Apparaturen untersucht, die auch zur Bestimmung der Explosionsgrenzen brennbarer Gase verwendet werden. Durch Messung der Explosionsgrenzen des Brenngases in Abhängigkeit von der Additivkonzentration wird der brennbare Bereich des Dreistoffgemischs und damit die minimal zur Unterdrückung einer Explosion erforderliche Additivkonzentration ermittelt. Ein typisches Beispiel der so erhaltenen Inertisierungskurven zeigt Abb. 2.1.2.-1, deren Meßwerte der amerikanischen Standardarbeit über Explosionsgrenzen, Zündtemperaturen und Inertisierungscharakteristiken von Zabetakis /11/ entnommen wurden.

Es existieren sehr vielfältige Methoden zur Bestimmung von Explosionsgrenzen. Da die Ergebnisse sehr wohl von der Art der verwendeten Untersuchungsmethode abhängig sein können, wurden immer wieder Versuche zur Standardisierung des Verfahrens unternommen. In den USA hat sich die Apparatur des Bureau of Mines, wie sie von Coward und Jones /12/ beschrieben wird, durchgesetzt (Abb. 2.1.2-2).

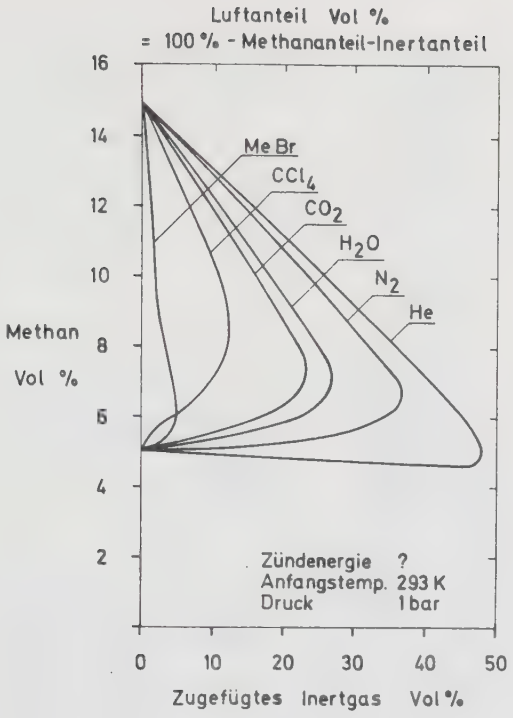


Abb. 2.1.2.-1: Explosionsgrenzen von Methan in Abhängigkeit vom Volumenanteil verschiedener Inhibitoren und Inertgase (MeBr = Methylbromid) /11/

Das Zündgefäß, "standard flammability tube" (auch "explosion burette" oder "explosion tube") genannt, besteht aus einem Glasrohr, dessen Länge 150 cm und dessen Durchmesser 5 cm betragen. Der Durchmesser wurde so gewählt, weil Coward und Jones in Vorversuchen beobachteten, daß die Explosionsgrenzen ab einem kritischen Gefäßdurchmesser von 5 cm nicht mehr von der Apparatedimension abhängen. Die Gemische werden manometrisch, nach dem Partialdruckverfahren zubereitet. In anderen Untersuchungen wird die volumetrische Bereitung praktiziert, wobei das Testgemisch, mit Hilfe von Schwebekörperdurchflußmessern aus den Einzelkomponenten zusammengesetzt, eine Zeitlang durch das Rohr geleitet wird.

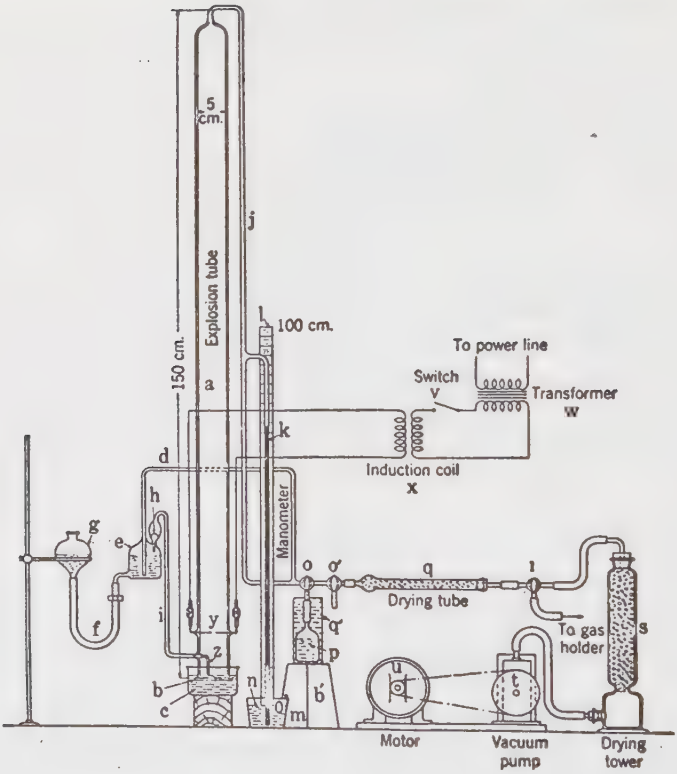


Abb. 2.1.2.-2: Standardapparatur zur Bestimmung von Explosionsgrenzen nach Coward und Jones /12/.

Gezündet wird das ruhende Gemisch dann in beiden Fällen durch das schnelle Einbringen einer Zündflamme (Alkohol- oder Wasserstoffflamme) oder das Anlegen eines Induktionsfunkens. Als "brennbar" werden Gemische bezeichnet, bei deren Zündung sich eine Flamme, optisch betrachtet, durch das gesamte Gefäß ausbreitet, entsprechend gelten Gemische, bei denen das nicht der Fall ist, als "unbrennbar". Manche Laboratorien versehen diese Methode mit einem Sicherheitszuschlag, indem sie als Kriterium für die Flammen-

ausbreitung die halbe Rohrlänge annehmen. Das beschriebene Verfahren wurde, teilweise leicht modifiziert, bei zahlreichen Untersuchungen von Dreistoffgemischen aus Brenngas, Luft und Inertgasen, Inhibitoren oder Promotoren angewandt /11-19/. Gewisse Veränderungen der Geometrie der Zündrohre dürften sich nicht signifikant auf die Lage der Explosionsgrenzen auswirken, die unterschiedlichen Verfahren der Zündung sind jedoch von erheblichem Einfluß.

Auch gedrungene zylindrische, kugelförmige und nahezu kugelförmige Gefäße werden zur Messung von Explosionsgrenzen eingesetzt. In der Ausführung als druckfeste Autoklaven ermöglichen sie die Durchführung der Explosionsgrenzenbestimmung bei höheren Drücken, bis hin zu einigen hundert Bar und höheren Temperaturen. Die zeitliche Aufzeichnung des Explosionsdrucks ermöglicht die Festlegung des maximalen Explosionsdrucks, der maximalen Druckanstiegsgeschwindigkeit und der daraus errechenbaren laminaren Flammengeschwindigkeit, ferner die Anwendung von Zündkriterien in Form von Druckschwellen- oder Drucktangentenkriterien /20/. Als Zündquelle dienen Hochspannungstransformator- und Hochspannungskondensator-Funken oder chemische Zünder. Druckfeste Autoklaven empfehlen sich v.a. für Untersuchungen mit zerfallsfähigen Gasen /21/ oder im Zusammenhang mit Promotoren, wo erhöhte Explosionsdrücke zu erwarten sind. Der Größenmaßstab solchermaßen eingesetzter Gefäße reicht von 1 - 20 Litern für Laborzwecke bis hin zu Großbehältern von mehreren Kubikmetern zur realistischen Simulierung von Schadensereignissen.

Eine in ihrer Art einmalige Anordnung zur Bestimmung der Explosionsgrenzen von Dreistoffgemischen stellt der Du Pont Mason Jar Test /14/ dar. Eine Glasflasche von knapp 1 Liter Inhalt mit einer Länge von ca. 15 cm und einem Durchmesser von 8,9 cm (siehe Abb. 2.1.2.-3) stellt dabei das Zündgefäß dar. Als Zündquelle dient eine in Küchen als Gasanzünder verwendete Zündkerze mit einer Zündenergie von 176 J. Die Dreistoffgemische werden nach dem Partialdruckverfahren hergestellt. Auffallend an dieser Methode sind neben der für ein Gefäß dieser Größe hohen Zündenergie das rigorose

Zündkriterium, das überhaupt keine Flammenausdehnung erlaubt, und die Tatsache, daß ein Mason Jar nur für einen Versuch verwendet wurde, um Oberflächeneffekte durch Verunreinigungen zu eliminieren.

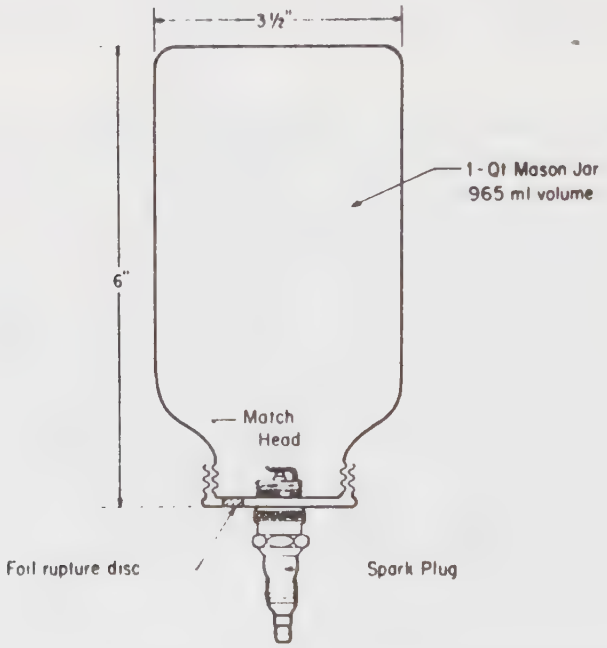


Abb. 2.1.2.-3: Du Pont Mason Jar /14/

Das nach dem amerikanischen Vorbild entwickelte deutsche Standard-Zündrohr wird in Kapitel 4.1.1. ausführlich beschrieben.

Bei der Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit, das ist die Geschwindigkeit, mit der sich eine Flammenfront im ruhenden Frischgas ausbreitet, unterscheidet man zwischen zwei Methoden. Bei der statischen Methode wird die Geschwindigkeit einer Flammenbewegung in einem ruhenden Brenngas-Luft-Gemisch gemessen. Ver-

breitet ist hier die Bombenmethode, bei der die Flammengeschwindigkeit aus dem Druck-Zeit-Verlauf einer Explosion in einem kugelförmigen Behälter errechnet wird /22, 23/. Bei der dynamischen Methode wird eine stationäre Flamme auf einem Brennerrohr stabilisiert und die Flammengeschwindigkeit aus einer charakteristischen Größe für die Reaktionsfläche und aus der Frischgasgeschwindigkeit berechnet. Ältere Untersuchungen stützen sich auf Untersuchungen mit Bunsenbrennern. Die Fläche des Flammenkegels wird dabei über dessen Höhe oder den Kegelwinkel bestimmt. Stand der Technik sind heute Verfahren, die die von Lindow /24/ eingeführten Düsenbrenner und berührungslose optische Verfahren zur Messung der Ausströmgeschwindigkeit und des Kegelöffnungswinkels verwenden. Eine solche Apparatur wurde von Schmidt /25/ aufgebaut und wird in dieser Arbeit verwendet.

Durch die Verfeinerung der Meßmethode erbringen neuere Untersuchungen andere, häufig höhere Meßwerte der laminaren Flammengeschwindigkeit von Brenngas-Luft-Gemischen als in älteren Untersuchungen berichtet wird. Auf die Anwendbarkeit früherer Messungen der Flammengeschwindigkeit inhibierter Flammen hat dies insofern keinen Einfluß, da die gemessene Reduzierung der Flammengeschwindigkeit $\Delta\Lambda = \Lambda_o - \Lambda$ im allgemeinen auf den Wert für die reine Brenngas-Luft-Mischung Λ_o bezogen wird.

Eine weitere Technik zur Bestimmung der Flammengeschwindigkeit stellen die sogenannten Flachflammenbrenner dar (Abb. 2.1.2.-4 aus /26/). Der ankommende Frischgasstrom wird durch Strömungsgleichrichter und eine poröse Sintermetallplatte geleitet. Da die Ausströmgeschwindigkeit geringer als die freie Flammengeschwindigkeit ist, nähert sich die Flamme der Brennoberfläche und verliert dort einen Teil ihrer Reaktionswärme. Die flachen Flammen lassen sich so in Form einer dünnen Scheibe auf den Brennern stabilisieren. Im Gegensatz zu den nahezu adiabatisch brennenden Düsenbrennerflammen handelt es sich bei Flachflammen um teilweise gelöschte Flammen (quenched flames). Nach Strehlow /27/ lassen sich mit solchen Brennern Brenngeschwindigkeiten langsamer Flammen, bis maximal etwa 20 cm/s, absolut bestimmen. Kaskan und Mitarbeiter führten

diese Methode zur Bestimmung der Effektivität von Inhibitoren ein /28/. Die Geschwindigkeit der inhibierten Flamme wird dabei durch entsprechende Wahl des Brenngasstroms konstant gehalten. Für Flammen mit einem höheren Inhibitoranteil folgt daraus eine Erhöhung der maximalen Flammentemperatur, die als Maß für die Inhibitorwirksamkeit herangezogen wird.

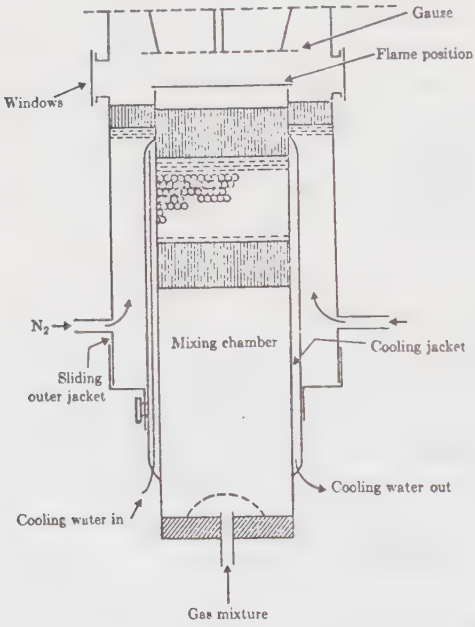


Abb. 2.1.2.-4: Flachflammenbrenner /26/

Wegen ihrer nahezu idealen eindimensionalen Geometrie sind flache Flammen sehr gut für Untersuchungen der Flammenmikrostruktur geeignet. Im Bereich niedriger Drücke, typisch sind z.B. die 30 Torr der Untersuchungen von Biordi u.a. am System CH_4-O_2-Ar-CF_3Br /29, 30/, spreizt sich die Reaktionszone der Flamme auf einige Millimeter auf und erlaubt die Aufnahme von Konzentrationsprofilen senkrecht zur Brenneroberfläche mit Hilfe von Molekularstrahlabsaugung und massenspektrometrischer Analyse (Abb. 2.1.2.-5). Aus

den erhaltenen Profilen der stabilen Spezies und der Radikale können Rückschlüsse auf die Mechanismen der Flammenfortpflanzung gezogen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Einzelreaktionen im inhibitorfreien wie im inhibierten Zustand ermittelt werden. Ebenfalls von Bedeutung für die Strukturklärung in Flammen sind spektroskopische Methoden /31/.

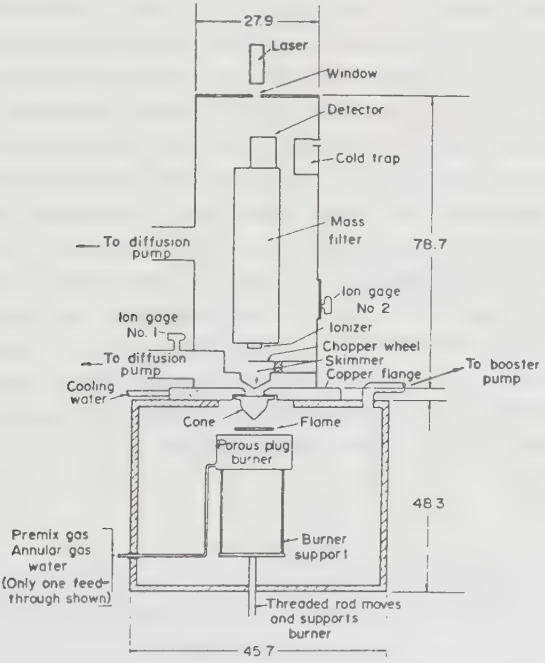


Abb. 2.1.2.-5: Massenspektrometer zur Aufklärung der Reaktionsstruktur in Flammen /29/

Zur Messung effektiver Flammentemperaturen werden gerne strahlungskorrigierte Pt-PtRh Thermoelemente eingesetzt /26, 32/. Auch hier gewinnen berührungslose optische Verfahren an Bedeutung. Die IR-Thermographie, in dieser Arbeit verwendet, wird in einem späteren Kapitel beschrieben.

In den vergangenen Jahren haben Verfahren, die die kohärente anti-Stokes Raman Streuung zur Konzentrations- und Temperaturbestimmung in Flammen ausnutzen, an Bedeutung gewonnen. Diese Methoden erlauben genaue Punktmessungen in Flammen, erfordern jedoch einen erheblichen Aufwand bei der Meßtechnik und sind ohne Computerunterstützung nicht auswertbar /33/.

Zur Messung von charakteristischen Größen und zur Bestimmung der Struktur inhibierter Flammen sind vorgemischte Flammen sehr gut geeignet. Bei den in der Praxis auftretenden technischen Brennertypen und den üblichen Schadensfeuern handelt es sich jedoch um Diffusionsflammen. Sowohl Gleichstrom- wie Gegenstrom-Diffusionsflammen wurden zur Untersuchung der Struktur und der Auslöschung im Falle des Einsatzes von Inhibitoren herangezogen. Frühere Untersuchungen /34 - 38/ behandelten dabei gasförmige Brennstoffe. Flüssige Brennstoffe werden von Kent und Williams /39/, Bajpai /40/ und Seshadri und Williams /41/ eingesetzt. Die entscheidende Meßgröße bei allen Verfahren ist der Massenanteil an Inhibitor, entweder dem Brennstoff- oder Sauerstoffstrom beigefügt, der zur Auslöschung führt, aufgetragen gegen die Strömungsgeschwindigkeit. Apparative Details und Meßergebnisse sind in den genannten Arbeiten zu finden.

2.1.3. Halogenhaltige Verbindungen

2.1.3.1. Halogenierte Kohlenwasserstoffe

2.1.3.1.1. Explosionsgrenzen

Das Interesse an Messungen des Explosionsbereichs von inhibitorhaltigen Gemischen konzentrierte sich zunächst auf Brommethan (Methylbromid). Eine frühe Untersuchung von Burgoyne und Williams-Leir /42/ befaßt sich mit der inertisierenden Wirkung von Methylbromid in Verbindung mit einigen wichtigen technischen Brenngasen, z.B. Methan, Ethylen, Kohlenmonoxid, Wasserstoff etc. Außerdem wurden die Systeme CF_2Cl_2-H_2-Luft, CF_2Cl_2-n-Hexan-Luft und CCl_4-CH_4-Luft vermessen. Die Meßwerte für die Kombination CH_3Br-CH_4-Luft sind in der Abb. 2.1.2.-1 enthalten. Mit Hilfe der Grenzkurven legten die Autoren "sichere" Prozentsätze für die Mischung der Additive entweder mit Brenngas oder mit Luft fest. Die Spitzen der Grenzkurven ("Flammability Peak") sind für Methylbromid deutlich aus dem stöchiometrischen Bereich heraus verschoben. Für einige Brenngase wird auch eine teilweise Erniedrigung der unteren Explosionsgrenze festgestellt. Für CF_2Cl_2 und CCl_4 treffen diese Beobachtungen nicht zu.

Die Meßwerte von Burgoyne und Williams-Leir werden, für den Fall Methan-Methylbromid-Luft, durch die Experimente von Simmons und Wolfhard /43/ bestätigt. Diese verwendeten ein weiteres und kürzeres Zündrohr, statt mit einer Flamme wurde das Gasgemisch mit Hilfe eines Kondensatorfunkens der maximalen Energie von 0,56 J gezündet. Zum Vergleich wurde das System CH_4-Br_2-Luft untersucht. Die Verschiebung der Peak-Konzentration bei Methylbromid erklären Simmons und Wolfhard mit einer überlagerten Wirkung von CH_3Br als Brennstoff (CH_3) und Inhibitor (1/2 Br_2). Die Beobachtung von Jones /44/, daß Methylbromid bei Aufbringung eines energiereichen Funkens und Zündung in einem glockenförmigen 3 l-Behälter einen Explosionsbereich zwischen 13,5 und 14,5 Vol% aufweist, wird von Simmons und Wolfhard durch die spezielle experimentelle Anordnung (Anwesenheit von Quecksilberdämpfen) gedeutet. Nach Jones verhal-

ten sich die Dreistoffgemische Methylchlorid-Methylbromid-Luft und Ethylchlorid-Methylbromid-Luft wie Gemische aus zwei Brenngasen und Luft.

Ein Schadensereignis in den USA veranlaßte Hill /45/, das Explosionsverhalten von Methylbromid-Luft-Gemischen in einer 1 l fassenden, aus einer Vorschweißkappe konstruierten Kammer zu untersuchen. Im Druckbereich von 1 bis 21,4 bar wendete er dabei Zündenergien von 0,9 bis 3,1 J auf. Für Atmosphärendruck betragen nach Hill die Explosionsgrenzen von CH_3Br 10 bzw. 15,4 Vol% in Luft.

Dittmar, Voigtsberger und Conrad /46/ fanden für das gleiche Gemisch 8,6 bzw. 20 Vol% in einem annähernd kugelförmigen 5,34 l-Gefäß bei einer Zündenergie von 90 J.

Die Ergebnisse von Hill wurden von Zabetakis /11/ erstmals dahindahingehend gedeutet, daß der brennbare Bereich eines Systems Brenngas-Methylbromid-Luft durch keinen geschlossenen Kurvenzug begrenzt wird, sondern die jeweiligen unteren und oberen Explosionsgrenzen miteinander verbunden sind. Die brennbaren Eigenschaften von Methylbromid scheinen dabei durch die Zündenergie beeinflußt zu sein. Lovachev /47/ vermutet seinerseits einen Einfluß der Geometrie des Zündgefäßes. Beim Übergang von einer flammability tube zu einer 8 m^3-Kammer erfolgt für C_2H_5Br eine Veränderung der Explosionsgrenzen in der beschriebenen Weise /48/. Diese Erklärung ist für Gase, die wie die halogenierten Kohlenwasserstoffe eine hohe Mindestzündenergie haben, durchaus stichhaltig, da ein direkter Zusammenhang zwischen Mindestzündenergie und Löschabstand besteht /22, 49/. Prinzipiell müßte es allerdings möglich sein, bei Aufbringung einer entsprechenden Zündenergie Gase wie Methylbromid in einem Standardgefäß zur Explosion zu bringen. Dieser Punkt wird im Rahmen der eigenen Untersuchungen noch behandelt werden.

Der experimentelle Befund, daß es sich bei CH_3Br um ein brennbares Gas handelt, erfordert in jedem Fall eine kritische Würdigung der verschiedenen Experimente und Reihenuntersuchungen, die über die

explosionsunterdrückenden Eigenschaften der Halone angestellt wurden. Das Aufbringen einer ausreichenden Zündenergie, die im Bereich der üblicherweise in der Praxis vorkommenden Zündquellen liegt, ist dabei Voraussetzung. Auch das Zündkriterium, das mitunter stark von der Sicherheitsphilosophie der Experimentatoren abhängt, muß in die Überlegungen mit einbezogen werden.

Aus dieser Sicht erscheinen die Meßergebnisse von Burgoyne und Williams-Leir und von Simmons und Wolfhard als nicht ausreichend, um mit ihnen sicherheitstechnische Maßnahmen beim Umgang mit den verwendeten Brenngasen festzulegen.

Mit der gleichen Vorsicht müssen die Resultate von Coleman /50/ betrachtet werden, da auch hier offensichtlich eine Zündquelle geringer Energie verwendet wird. Im Vergleich mit den vorgenannten Untersuchungen findet Coleman für CH_2ClBr eine auf Volumenbasis geringfügig, für CH_3J deutlich stärkere Inhibitorwirkung.

Die Reihenuntersuchung der Purdue Research Foundation /13/, die im Auftrag des U.S. Army Corps of Engineers durchgeführt wurde, behandelte die Inertisierungswirkung von insgesamt 60 Substanzen. Verwendet wurde die Bureau of Mines Apparatur mit einer Ford-Zündspule unspezifizierter Energie als Zündquelle. Neben der Effektivität der verschiedenen Zusätze, bestimmt bei 400 Torr und 29°C mit n-Heptan als Brennstoff, wurde der Einfluß des Brenngases, der Temperatur und des Druckes bestimmt. Die gemessenen Peak-Konzentrationen finden sich in Tabelle A 1 im Anhang. Von den interessanten fluorierten Verbindungen erwies sich CF_2Br_2 als die effektivste, gefolgt von CF_3Br. Die Effektivität der beteiligten Halogenatome nimmt in der Reihenfolge F < Cl < Br zu. Jod verhält sich ähnlich wie Brom. Die Reihung der Effektivität der Additive scheint für verschiedene Brennstoffe erhalten zu bleiben. Die Reihenfolge, in der die einzelnen Brennstoffe wirksam inertisiert werden, ändert sich jedoch von Halon zu Halon. Die Peak-Konzentrationen nehmen im betrachteten Bereich von -78°C bis 145°C zu. Ein signifikanter Druckeinfluß konnte nicht festgestellt werden.

Die für den Temperatureinfluß angegebenen Daten erscheinen insofern zweifelhaft, als bei - 78°C und 400 Torr die angegebenen Konzentrationen an CH_3Br gar nicht realisiert werden können.

Die Daten der Purdue Research Foundation wurden denn auch wegen zahlreicher Diskrepanzen, die sie enthalten und mancher Ungenauigkeiten bei der Versuchsdurchführung kritisiert. Die Absolutwerte der Peak-Konzentrationen gelten aus den bereits erwähnten Gründen als überholt, die Reihung der Effektivität der Additive kann jedoch für vergleichende Betrachtungen nützlich sein.

In seiner Diplomarbeit verglich Grimm /17/ die Wirkung der Additive CF_3J, CF_3Br, CF_2ClBr, CH_3Br, C_2H_5Br, CH_3Cl, C_2H_5Cl, $C_2F_4Br_2$. C_2F_3Cl sowie Br_2 und Cl_2 auf die Brenngase n-Hexan, Wasserstoff und Benzol. Die vorgemischten Brenngase wurden mit einer Bunsenbrennerflamme in einem Zündrohr des Bureau of Mines Typs gezündet. Die von Grimm ermittelten Peak-Konzentrationen sind niedriger als die von Burgoyne und Williams-Leir angegebenen, d.h. sie sind vom sicherheitstechnischen Standpunkt her gesehen die weniger sicheren Werte. Chlormethan und Chlorethan ergeben ein Brennstoff-Brennstoff-Luft-Gemisch, Brommethan und Bromethan zeigen den bereits erwähnten charakteristischen Verlauf, bei dem die untere Explosionsgrenze bei höheren Additivzugaben wieder absinkt, und das Maximum der Inertisierungskurve in den unterstöchiometrischen Bereich verschoben ist. Die Maxima der übrigen Verbindungen liegen in der Nähe der stöchiometrischen Konzentration. Eine Ausnahme stellt in diesem Punkt der Brennstoff Benzol dar, hier ergeben sich flache Zündgrenzkurven, deren Maxima in den überstöchiometrischen Bereich verschoben sind. Als wirksamste Verbindungen erweisen sich $C_2F_4Br_2$, Br_2 (im Falle von n-Hexan und Benzol) und CF_2Br_2. Bemerkenswert ist, daß die Reihung der Wirksamkeit der Additive für die verschiedenen Brenngase nicht erhalten bleibt. Diese Tatsache ist vor allem im Falle des Wasserstoffs augenfällig.

Nachdem die Halone 1301 und 1211 aus verschiedenen Gründen für das Feuerlöschwesen ausgewählt worden waren, konzentrierte sich das Interesse auf diese beiden Typen in Kombination mit verschie-

denen Brenngasen. Die National Fire Protection Association (NFPA) der USA entwickelte ab 1966 technische Normen für den Gebrauch von Halonsystemen (NFPA 12A /51/). In dieser Norm bzw. Vorentwürfen dazu wurden Halon 1301-Inertisierungskonzentrationen für verschiedene Brennstoffe aufgelistet, die aus unterschiedlichen Quellen stammten und mit unterschiedlichen Methoden ermittelt wurden. Im Falle der Kohlenwasserstoffe reicht die Skala dabei von 2 Vol% für Methan bis zu 8 Vol% für n-Heptan. Wegen der stark unterschiedlichen Methoden und v.a. der Verschiedenartigkeit der Zündquellen und Zündenergien weisen die Daten wenig interne Konsistenz auf. Die Firma Du Pont, die zur gleichen Zeit die Entwicklung ihres Mason Jar-Tests und umfangreiche Reihenuntersuchungen damit betrieb, setzte sich deshalb für die Überarbeitung der NFPA-Werte und die Einführung des Mason Jar-Tests als Normverfahren ein /14/. Neben der einzigartigen geometrischen Form des Zündgefäßes zeichnet sich diese Methode durch eine für ein 1 l-Gefäß hohe Zündenergie und ein striktes Zündkriterium, das keine selbständige Flammenbewegung erlaubt, aus. Ein Kritikpunkt am Mason Jar-Test ist, daß die Flasche nach dem Laden und Mischen kurz geöffnet und mit einer Kappe, die die Zündeinrichtung enthält, wieder verschlossen wird. Floria /14/ veröffentlichte im Abschlußbericht der Untersuchungen die Inertisierungskonzentration für die Kombination von Halon 1301 mit 34 verschiedenen Brennstoffen. Die Werte, hier in Tabelle A 4 im Anhang wiedergegeben, stellen die höchsten, d.h. nach sicherheitstechnischem Standard "sichersten" bekannten Werte dar. Floria empfahl die Übernahme der Mason Jar-Konzentrationen in den Standard NFPA-12A. Gleichzeitig wandte sich Du Pont an Fachleute auf dem Gebiet der Explosionsgrenzenbestimmung in den USA, mit der Bitte, das Mason Jar-Verfahren und die Qualität der Ergebnisse aus ihrer Sicht zu beurteilen. Die Zahl der Befürworter und der Kritiker war ungefähr gleich. Die Kritiker führten insbesondere ins Feld, daß

- die Zündenergie für ein Gefäß dieser Größe unrealistisch hoch sei
- das Zündkriterium (keine Flammenausbreitung) zu konservativ sei
- das Öffnen der Mason Jar während der Prozedur eine Fehlerquelle

darstelle.

Die sonst üblicherweise angewandte Standardrohr-Methode mit ihrer geschätzten Zündenergie von 1 J wird als für die Praxis ausreichend angesehen. Die Fachleute des US Bureau of Mines bezeichnen die im Standardrohr gemessenen Explosionsgrenzen als unabhängig von der Zündenergie. Sie nehmen ferner an, daß die Extrapolation der Verhältnisse im Standardzündrohr auf größere Räume in einer lokalen aufwärtsgerichteten Verbrennung (zylinderförmig über der Zündquelle), die mit keinem nennenswerten Druckaufbau verbunden wäre, resultieren würde.

Die Befürworter des Du Pont-Verfahrens führen übereinstimmend aus, daß die verwendete Zündquelle (match head) im Bereich in der Realität vorkommender Zündquellen (z.B. Schweißbrennerflammen) liege.

Das Zündkriterium wird vom Sicherheitsaspekt her als gut bezeichnet, die Übernahme der Meßwerte in die NFPA-12A wird dringend empfohlen.

Um die Brauchbarkeit der Mason Jar-Methode zu bestätigen, führte Du Pont auch Versuche in größeren Behältern durch. In einem 20 l- und einem 233 l-Zylinder wurden für n-Heptan, i-Butan und Methan, bei Verwendung der gleichen Zündquelle und des gleichen Zündkriteriums dieselben oder etwas geringere Inertkonzentrationen gefunden, wie beim Mason Jar-Test. Eine Demonstration in einem 48 m^3-Behälter ergab, daß eine nach der Mason Jar-Methode für ungefährlich befundene i-Butan-Halon 1301-Mischung auch hier unbrennbar war. Die Anwendbarkeit der Mason Jar-Methode auf größere Gefäße ist damit bewiesen.

Der Einfluß der Zündenergie und der erlaubten Flammenausbreitung wurden in einer Versuchsserie untersucht, in der sowohl die Mason Jar-, als auch die Explosion Burette-Apparatur verwendet wurden. Da Zündquellen unterschiedlicher Bauart zum Einsatz kamen, handelt es sich dabei um keine systematische Untersuchung des Einflusses

der Zündenergie, sondern mehr um einen qualitativen Vergleich der verschiedenen Methoden. Diese sind der bereits erwähnte Zündkopf mit 176 J, Induktionsfunken mit 27 W bzw. 1300 W und ein Kondensatorfunken mit 165 J. Als Brenngase wurden Methan, i-Butan, Ethylenoxid, Dimethylether und Wasserstoff eingesetzt.

Die höchsten Inertkonzentrationen liefert für beide Gefäße der 1300 W-Wechselstrom-Funke (siehe Tab. A 2), wobei die Zunahme im Falle des 1 l-Gefäßes wesentlich dramatischer ausfällt. Der 27 W-Zündfunke, der auch von anderen Autoren gerne verwendet wird, fällt deutlich gegenüber den anderen Zündquellen ab. Dimethylether reagiert sehr sensitiv auf die Erhöhung der Zündenergie. Im Standardzündrohr (die größere Ausführung mit 10 cm Durchmesser) sind die Unterschiede zwischen den Energieniveaus nicht so ausgeprägt wie im kleineren Mason Jar-Gefäß, was auf die höhere Energiedichte dort zurückgeführt werden kann. Die absoluten Peak-Konzentrationen liegen im Rohr insgesamt niedriger.

Der Einfluß der erlaubten Flammenausbreitung (Tab. A 3) ist nur im Falle von Methan ausgeprägt. Man erkennt ferner, daß die 50%-Prozedur im Zündrohr einen egalisierenden Effekt auf die Flammenausbreitung bei verschiedenen Energieniveaus der Zündung ausübt. Wird das Null%-Kriterium gewählt, wird der Einfluß der Zündenergie signifikant.

Eine weitere Reihenuntersuchung, den Halon-Typ 1211 und 24 Brennstoffe umfassend, wurde von der Firma ICI /15/ durchgeführt. Verwendet wurde ein 149 cm langes Zündrohr mit einem Innendurchmesser von 5,6 cm, das am unteren Ende druckentlastet war. Als Zündquelle diente eine Zündspule, deren Leistung zwischen 20 und 30 W betrug. Als nicht entflammbar wurden Gemische bezeichnet, die keine selbständige Flammenausbreitung über die halbe Rohrlänge ergaben. Für n-Hexan, n-Heptan, Benzol und Ethanol wurde zusätzlich die Halon 1301-Peak-Konzentration ermittelt. Im Falle des n-Hexan wurde der Temperatureinfluß bis 200°C bestimmt, für Methan, i-Butan und Ammoniak wurden Vergleichsversuche in einem 10,5 cm x 210 cm-Rohr durchgeführt. Tabelle A 4 zeigt die meisten Ergebnisse im Einzel-

nen. Ein Einfluß der Abmessungen des Zündrohrs wurde nicht beobachtet. Die Vergleichswerte für Halon 1301 liegen jeweils niedriger als die für Halon 1211. Die n-Alkane erfordern einheitliche Halonkonzentrationen zwischen 5,5 und 5,9%. Der Wert für n-Heptan liegt etwas höher, da auch die Versuchstemperatur höher liegt. Die Peak-Konzentrationen für die Olefine liegen ebenfalls höher. Ebenso wie bei den Du Pont-Tests fallen Wasserstoff, Ethylenoxid und Methanol mit sehr viel höheren Inertkonzentrationen aus dem Rahmen.

Einen dramatischen Effekt zeigt die Testreihe mit n-Hexan bei höheren Temperaturen (Abb. 2.1.3.1.1.-1). Der Peak bei der stöchiometrischen Konzentration vergrößert sich linear mit der Temperatur. Bei 160 und 200°C tritt ein wesentlich höheres Maximum in Erscheinung, das auf kalte Flammen zurückzuführen ist.

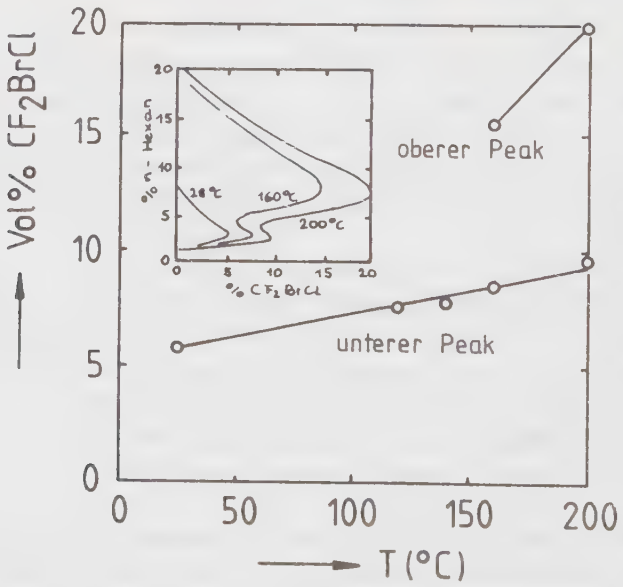


Abb. 2.1.3.1.1.-1: Abhängigkeit der Peak-Inertisierungskonzentration von n-Hexan von der Temperatur (Halon 1211) /15/

Die Factory Mutual Research Corp. (FMRC) führte 1973 und 1974 zwei Testserien mit den Brenngasen Methan, Propan, n-Butan, i-Butan, Ethylen und Wasserstoff, jeweils in Kombination mit Halon 1211 und Halon 1301 durch /3, 16/. Untersucht wurde auch der Einfluß der Lage der Druckentlastungsöffnung, die einmal am unteren, einmal am oberen Ende des Zündrohrs (5,8 cm x 135 cm) vorgesehen war. Die Messungen mit der Öffnung an der Spitze des Zündrohres erbrachten dabei die sichereren Werte. Als Zündquelle diente eine Zündspule des gleichen Typs, der schon bei den Du Pont- und ICI-Versuchen Verwendung fand (20 ... 30 W). Das Zündkriterium wurde dahingehend verschärft, daß die Flammenausbreitung nur noch 25% der Rohrlänge betragen durfte. Für die Alkane liegen die Halon 1301-Peak-Konzentrationen höher als die für Halon 1211, eine Umkehrung der Resultate von Purdue /13/ und ICI /15/. Die Halon 1301-Konzentrationen liegen etwas unter den Du Pont Mason Jar-Werten, stimmen mit diesen doch recht gut überein. Trotz fast identischen Versuchsaufbaus und gleichartiger Zündquelle ist die Übereinstimmung mit den Du Pont Explosion Burette-Messungen gering /15/. Die Ergebnisse im Fall von Halon 1211 liegen im Rahmen der mit der ICI-Prozedur erzielten Peak-Konzentrationen. Bajpai und Wagner /16/ versuchten als einzige, eine Abhängigkeit der Peak-Konzentration von einer anderen Kenngröße, in ihrem Fall von der adiabatischen Flammentemperatur, nachzuweisen. Wegen der geringen Zahl der untersuchten Brenngase ist bei der Interpretation der Meßwerte auf diese Art jedoch Vorsicht angebracht.

Die Reihe der Inertisierungstests wird vom Fenwal Large-Scale Test /3/ abgeschlossen. In einem 5,25 m hohen Silo mit einem Innendurchmesser von 1,62 m wurden Propan und Ethylen in stöchiometrischen Konzentrationen zusammen mit verschiedenen Halon 1301-Anteilen durch eine Zündquelle von 100 J gezündet. Das Ausmaß der Flammenausbreitung und die Brenndauer wurden photographisch verfolgt. Bis zu Halon-Konzentrationen von 6,5% (bei Propan) bzw. 9% (bei Ethylen) breitete sich die Flamme durch den gesamten Silo aus. Bei 9 bzw. 10 Vol% war noch immer eine merkliche Flammenausbreitung festzustellen.

Die Bewertung der verschiedenen Resultate, die in Tab. A 4 zusammengefaßt sind, gestaltet sich schwierig, da es kein einheitliches Verfahren gibt, das allen Erfordernissen der Praxis gerecht wird. Ersichtlich ist, daß die Art des Zündgefäßes, die Art und Energie des Zündinitials, die Art der Druckentlastung des Gefäßes und nicht zuletzt die Auffassung der Experimentatoren vom Begriff "nicht entflammbar" die Lage der Explosionsgrenzen beeinflußt. Von den betrachteten Versuchsdaten stellt die von Floria /14/ mit Hilfe der Mason Jar-Technik ermittelte Sammlung die sichersten bekannten Werte dar. Auffällig ist, daß die Alkane einheitliche Inertkonzentrationen zwischen 8 und 9,5 Vol% aufweisen. Wegen der Ähnlichkeit des Verbrennungsverhaltens der Alkane verwundert diese Tatsache nicht. Wasserstoff und einige sauerstoffhaltige organische Komponenten, wie Methanol oder Dimethylether, erfordern sehr hohe Inertisierungskonzentrationen. Ethylenoxid nimmt wegen seiner Fähigkeit zum explosiblen Selbstzerfall eine Sonderstellung ein. Hier liegt die wirksame Peak-Konzentration im stark überstöchiometrischen Bereich.

Der Mason Jar-Test selbst konnte sich trotz der "sicheren" Grenzwerte, die er liefert, nicht weiter durchsetzen. Trotz der gegen die amerikanische Standard-Zündrohr-Methode vorgebrachten Einwände wird die Messung von Inertisierungskurven in Gefäßen dieser Art, schon wegen der großen Verbreitung und der praktikablen Handhabbarkeit des Verfahrens, weiterhin zum sicherheitstechnischen Standard gehören. In diesem Fall muß jedoch sichergestellt sein, daß

- eine Zündquelle ausreichender Energie benutzt wird,
- die Methode unter Ausnutzung aller apparativer Möglichkeiten zu sicheren Werten hin optimiert wird, und
- ein möglichst rigoroses Zündkriterium zur Anwendung kommt.

Aus dieser Sicht erscheint es wahrscheinlich, daß die Methode, die ICI zur Messung der Halon 1211-Inertkonzentrationen anwandte. nicht entsprechend ausgereizt wurde.

Als Zusammenfassung der vorgestellten Ergebnisse kann ferner festgestellt werden, daß das Vorhandensein von Brom- oder Jodatomen in einem Inhibitormolekül für die Wirksamkeit der Verbindung ausschlaggebend ist. Die Zufügung eines zweiten oder gar dritten Brom- oder Jodatoms scheint jedoch nur noch eine geringe Steigerung der Effektivität mit sich zu bringen /3/.

Das Vorhandensein von Fluoratomen steigert die Stabilität der Verbindung und verhindert, daß der Inhibitor bei hohen Zündenergien selbst zum Brennstoff wird.

Für die Auswahl geeigneter Halontypen ist nicht nur die Effektivität der Verbindung entscheidend, sondern auch Eigenschaften wie Toxizität, Handhabbarkeit, Verfügbarkeit und Kosten.

Zuletzt sei erwähnt, daß die Halonkonzentrationen, die zur vollständigen Inertisierung eines Brenngas-Luft-Gemischs führen, deutlich höher sind, als die zur Auslöschung einer Diffusionsflamme des gleichen Brennstoffs benötigten /3/.

2.1.3.1.2. Flammengeschwindigkeiten

Anders als bei den Explosionsgrenzen läßt sich der Einfluß von Inhibitoren auf die Flammengeschwindigkeit von Brenngas-Luft-Mischungen mit nahezu einheitlichen Methoden verfolgen. Ein weiterer Vorteil ergibt sich dadurch, daß zum Screening des Einflusses der Additive nur geringe Stoffmengen benötigt werden, die ihrerseits Stöchiometrie und Thermodynamik der eigentlichen Verbrennungsreaktion noch nicht stark beeinflussen.

Wird die Effektivität einer bestimmten Menge an Zusatzstoff als auf die ursprüngliche Flammengeschwindigkeit des reinen Brenngases bezogene Flammengeschwindigkeit der inhibierten Mischung ausgedrückt, fallen experimentelle Differenzen unterschiedlicher Untersuchungen nicht mehr ins Gewicht, und mit verschiedenen Methoden bestimmte Werte werden miteinander vergleichbar. Benutzt man den von Fristrom /53/ eingeführten Inhibitorindex für die Reduzierung der Flammengeschwindigkeit laminarer Flammen

$$I_v = \frac{\Delta\Lambda \cdot [O_2]}{\Lambda_0 \cdot [I]} \quad , \quad ([I] = \text{Inhibitorkonz.})$$

werden auch mit unterschiedlichen Brenngasen erzielte Ergebnisse miteinander vergleichbar.

Simmons und Wolfhard /43/ legten die ersten quantitativen Resultate vor. Bei drei unterschiedlichen Brenngaskonzentrationen untersuchten sie das System Ethylen-Methylbromid-Luft.

Garner und Mitarbeiter /54/ verwendeten Propan als Brenngas und ermittelten jeweils die maximale Flammengeschwindigkeit bei verschiedenen Halon-, HCl- oder H_2O-Zugaben. Auf diese Weise konnte zwar eine Reihung der insgesamt 9 Additive erreicht werden, ein Vergleich mit anderen Messungen ist jedoch wegen der überlagerten Veränderung des Brenngasanteils eingeschränkt.

Lask /55, 56/ untersuchte in seiner Dissertation eine Reihe von Inhibitoren, darunter auch $CHCl_3$ und CCl_4, in Kombination mit n-Hexan bei stöchiometrischer Konzentration.

Eine sehr detaillierte Untersuchung, die 15 verschiedene Additive, darunter 10 Halone, einbezieht, stammt von Rosser, Wise und Miller /57/. Neben Methan-Luft im Konzentrationsbereich von 7,5 bis 12,5 Vol% CH_4 diente auch eine NH_3-O_2-N_2-Mischung (40% O_2 im O_2/N_2-Gemisch) als Verbrennungssystem. Die Effektivität der Inhibierung war im Falle des NH_3 deutlich geringer als im Falle von CH_4, es konnte jedoch gezeigt werden, daß das Auftreten eines Inhibitoreffekts nicht auf Kohlenwasserstoff-Luft-Systeme beschränkt ist.

Halpern /58/ sowie Edmondson und Heap /59/ untersuchten das System Methan-Methylbromid-Luft, ebenfalls für den gesamten Bereich, in dem die Flammengeschwindigkeit von Methan-Luft-Gemischen gut meßbar ist. Die Werte von Halpern sind nicht nachvollziehbar, da der CH_3Br-Durchsatz mit dem Luftdurchsatz gekoppelt ist.

Homann und Poss /60/ untersuchten den Druckeinfluß auf die Inhibierung von Ethylen-Luft-Flammen durch Dichlormethan, Brommethan, Jodmethan und Dibrommethan. Dichlormethan weist bei 132 Torr den gleichen Inhibitoreffekt auf, wie bei 1 atm. Dibrommethan erreicht bei 132 Torr noch 90%, Brommethan 61% und Jodmethan 58% der ursprünglichen Inhibitorwirksamkeit, bezogen auf die Reduzierung der Flammengeschwindigkeit.

In Tabelle 2.1.3.1.2.-1 sind die vorgenannten Untersuchungen zusammengefaßt. Mit aufgeführt ist jeweils der nach Fristrom /53/ berechnete Inhibitorindex. Da die meisten Autoren diesen Index nicht angegeben haben, mußten die zur Bestimmung von I_v nötigen Werte häufig aus graphischen Auftragungen in den genannten Veröffentlichungen entnommen werden. Dadurch ergibt sich natürlich eine begrenzte Genauigkeit. Die aufgeführten Inhibitor-Indizes gelten für die jeweils angegebenen Konzentrationen. Wurde bei mehreren Brenngaskonzentrationen gemessen, so wird der Index für die stöchiometrische Konzentration angegeben. Fristrom und Sawyer

/53/ listen einige weitere Inhibitor-Indizes auf, deren Herkunft nicht mitgeteilt wird. Möglicherweise handelt es sich um bis dahin unveröffentlichte Messungen.

Für einige Systeme bringt der Vergleich verschiedener Inhibitor-Indizes eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Andere weisen starke Abweichungen auf, z.B. /43/ und /60/ bei C_2H_4-CH_3Br-Gemischen. Die folgenden Beobachtungen wurden von den vorgenannten Autoren jedoch übereinstimmend gemacht.

- Bei sehr geringen Inhibitorkonzentrationen, typisch sind einige Zehntel Prozent - diese Menge hängt jedoch von der relativen Wirksamkeit des Inhibitors ab - fällt die Flammengeschwindigkeit vom Wert Λ_o für das inhibitorfreie Brenngas linear mit der zugefügten Additivkonzentration ab. Bei größeren Zugaben verflacht sich diese Kurve, d.h. die Wirksamkeit nimmt mit steigender Inhibitorkonzentration ab.

- Brennstoffreiche Mischungen werden stärker inhibiert als brennstoffarme. Dies bedeutet auch, daß sich die Konzentration, bei der die maximale Flammengeschwindigkeit gemessen wird, mit steigendem Inhibitoranteil zu geringeren Brenngaskonzentrationen verschiebt. Die Effektivität des Inhibitors, ausgedrückt als $\Delta\Lambda/\Lambda_o$, steigt mit dem Brenngasgehalt fast linear an (Abb. 2.1.3.1.2.-1 aus /59/).

- Rosser, Wise und Miller fanden, daß die Wirksamkeit eines bromierten Additivs, ausgedrückt als $\Delta\Lambda/\Delta x$ linear mit der Zahl der beteiligten Bromatome ansteigt (Abb. 2.1.3.1.2.-2). Dies wird untermauert durch die Beobachtung, daß die Wirksamkeit eines bromhaltigen Inhibitors die Wirksamkeit der äquivalenten Menge Br_2 nicht überstieg.

Autor(en)	Brenngas(e)	Konz(Vol%)	Inhib.	I_v	Bemerkungen
Simmons, Wolfhard /43/	C_2H_4	4,8	CH_3Br	3,2	Flamme brennt
		6,53		8,0	in N_2-Atmosphä-
		9,1		10,6	re
Garner, Long, Graham, Badakhshan /54/	C_3H_8	bei Λ_{max}	CH_2ClBr	12,4	Flamme umgeben von Luft
			CH_3Br	10,7	
			CH_3J	9,1	
			CCl_4	6,1	
			$CHCl_3$	5,0	
			CH_2Cl_2	3,4	
			CH_3Cl	2,9	
			HCl	2,0	
			H_2O	1,0	
Lask /55, 56/	n-C_6H_{14}	stöch.	$CHCl_3$	3,1	Flamme umgeben
			CCl_4	4,5	von N_2
Rosser, Wise, Miller /57/	CH_4	7,5	Cl_2	3,6	Inhibitor-
		...12,5	CH_3Cl	2,5	Indizes
			CCl_4	9,5	
			CH_3J	10,0	berechnet für
			i-C_3H_7J	12,8	
			Br_2	23,7	stöchiom.Konz.
			CH_3Br	10,7	
			CH_4	-0,1	Flamme umgeben
			HBr	10,5	
			H_2	-1,4	von N_2
			CF_2Br_2	23,1	
			CF_3Br	15,7	
			$CHBr_3$	34,2	
			CH_2BrCl	12,6	
			CH_2Br_2	21,7	
	NH_3	27..38	CF_3Br	--	
	(O_2 +N_2)		CH_3J	--	
			CH_3Br	--	
			CH_4	--	
Levy u.a. /67/	CH_4	5,4	HBr	8,7	Struktur
	($+O_2$ +Ar)				
Fristrom, Sawyer /53/	n-C_6H_{14}	stöch.	Cl_2	1,9	
			CH_3Br	6,8	
			CF_3Br	8,8	
	CH_4		CF_3Br	3,4	
			Br_2	10	
	C_6H_6		Cl_2	1,3	

Autor(en)	Brenngas	Konz.(Vol%)	Inhib.	I_v	Bemerkungen
Edmondson, Heap /59/	CH_4	8,5...13	CH_3Br	12,9	für c_{st}
Halpern /58/	CH_4	Bereich	CH_3Br	-	
Homann, Poss /60/	C_2H_4	7,25	CH_2Cl_2	4,2	Druckeinfluß
			CH_3Br	5,4	
			CH_3J	6,2	keine sekundäre Luft
			CH_2Br_2	12,2	
Miller, Evers, Skinner /61/	H_2	42,4	$C_2F_2Br_2$	4,9	
			$C_2H_4F_2$	3,3	
			CH_3Br	2,9	
			CH_3Cl	2,0	
			$C_2H_2F_2$	2,0	
			C_2H_3Cl	1,4	
			C_6H_5Br	12,9	
			C_2H_5J	5,4	
			C_2H_5Br	6,0	
			C_6H_5Cl	9,8	
			CH_2ClBr	3,3	
			$CHCl_3$	1,3	
			CCl_4	0,8	
			HBr	2,2	
Mitani /62/	H_2	Bereich	CF_3Br	-	konstante Flammentemperatur
	C_2H_2	"			
Drake, Hastie /68/	H_2	44,4	HBr	3,8	

Tabelle 2.1.3.1.2.-1: Übersicht über verschiedene Untersuchungen zur Flammengeschwindigkeit in mit Halonen inhibierten Flammen

Bei allen bisher aufgeführten Experimenten wurde die Konzentration des Inhibitors stufenweise erhöht und die Abnahme der Flammengeschwindigkeit über einen repräsentativen Konzentrationsbereich verfolgt. Für ihre Screening-Experimente mit verschiedenen, nicht nur halogenhaltigen Inhibitoren, ermittelten Miller, Evers und Skinner /61/ die Flammengeschwindigkeit für eine Additiv-Zugabe von jeweils 2%. Da nicht zu erwarten ist, daß die Abnahme der Flammengeschwindigkeit bei dieser Konzentration noch linear erfolgt, liefert diese Technik nur Aussagen über eine grobe Einteilung der verschiedenen Inhibitoren nach ihrer Wirksamkeit.

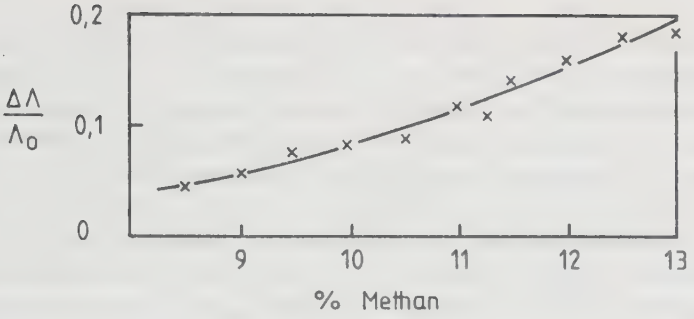


Abb. 2.1.3.1.2.-1: Abhängigkeit der Inhibitorwirksamkeit von der Brenngaskonzentration nach /59/.

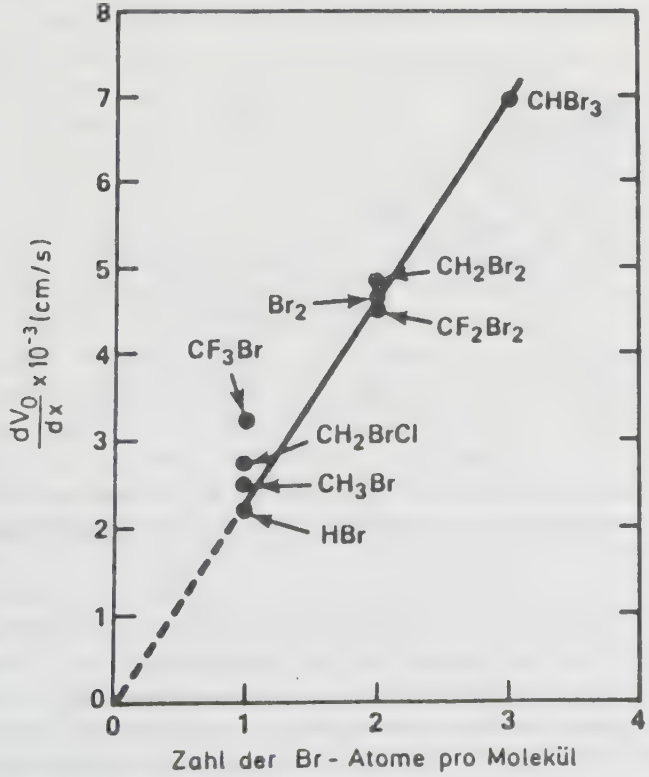


Abb. 2.1.3.1.2.-2: Abhängigkeit der Inhibitorwirksamkeit von der Zahl der Brom-Atome nach /57/.

Eine völlig neue Technik zur Ermittlung eines chemischen Effektivitätsparameters wurde von Mitani /62/ angewandt. Um eine Beeinflussung der Flammenreaktion durch die mit steigendem Brenngasgehalt ebenfalls steigende Temperatur auszuschließen, mischte er den auf bestimmte Brenngaskonzentrationen eingestellten H_2-O_2-N_2-Mischungen jeweils soviel Stickstoff zu, daß sich für alle eingestellten Äquivalenzverhältnisse die gleiche Flammentemperatur ergab. Bei Äquivalenzverhältnissen von 1,5 bis 2,5, das entspricht H_2-Luft-Mischungen von ca. 38 bis 56 Vol%, erwies sich die relative Flammengeschwindigkeit Λ/Λ_o dabei als unabhängig vom Brennstoff-Sauerstoff-Verhältnis (Abb. 2.1.3.1.2.-3).

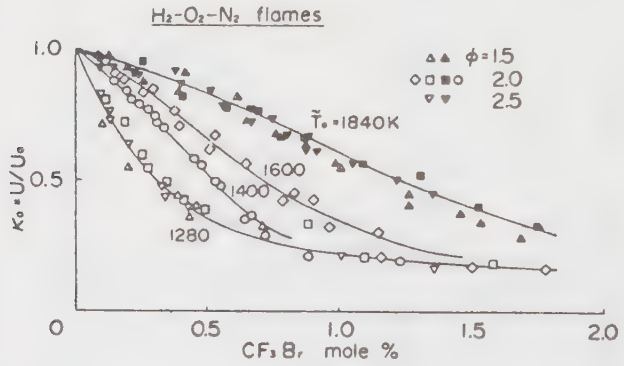


Abb. 2.1.3.1.2.-3: Abhängigkeit der laminaren Flammengeschwindigkeit von der zugefügten Inhibitormenge bei verschiedenen Flammentemperaturen

Nicht die Inhibitorwirkung, sondern das Verbrennungsverhalten von CH_3Cl bis CCl_4 war Gegenstand der Untersuchungen von Kaesche-Krischer /63/. Er wies nach, daß neben Monochlormethan, das in Luft eine maximale Flammengeschwindigkeit von 0,12 m/s erreicht, auch die höher chlorierten Verbindungen in mit Sauerstoff angereicherter Luft bzw. in reinem Sauerstoff brennbar sind. Die Reaktivität nimmt mit steigendem Chloranteil ab.

2.1.3.2. Halogenwasserstoffe und Halogene

Halogenwasserstoffe und Halogene wurden in die Untersuchungen über die Wirksamkeit von Additiven von den meisten Autoren mit eingezogen. Die entsprechenden Werte für Explosionsgrenzen und Flammengeschwindigkeiten wurden auch hier in den jeweiligen Tabellen (A 1 und 2.1.3.1.2.-1) mit einbezogen. Nach den Ergebnissen von Rosser, Wise und Miller /57/ spricht vieles dafür, daß die Inhibitorwirksamkeit halogenhaltiger Additive nicht von der Beschaffenheit des Moleküls, sondern lediglich von der Anzahl der wirksamen Atome abhängt.

Eine eigenständige Untersuchung der Einschränkung des Explosionsbereichs eines brennbaren Gases (hier Wasserstoff) durch HCl, HBr und HJ, im Vergleich mit N_2, stellt die Arbeit von Butlin und Simmons /18/ dar. Der Vergleich der Flammability Peak-Diagramme (Abb. 2.1.3.2.-1) zeigt, daß HJ am wirksamsten ist, gefolgt von HBr. Der Vergleich von HCl und N_2 zeigt, daß auch HCl vornehmlich als Inertgas fungiert. Mit Hilfe eines Computerprogramms berechneten Butlin und Simmons die adiabatischen Flammenendtemperaturen von Grenzgemischen an der oberen Explosionsgrenze in Abhängigkeit vom Inhibitorgehalt. Für Stickstoff ergab sich eine leichte Abnahme, für HCl eine geringfügige Zunahme der Flammentemperatur mit steigendem Additivgehalt. Für HBr und HJ steigt die adiabatische Flammentemperatur von 1200 K für die inhibitorfreie obere Explosionsgrenze auf Werte um 1900 K (HBr) und ca. 2000 K (HJ) für die Peak-Zusammensetzung an. Da diese Werte schon recht nahe an der Flammenendtemperatur einer stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Flamme von etwa 2350 K liegen, kann dieser Befund als Bestätigung der These gewertet werden, daß HBr und HJ die Flamme vor allem kinetisch beeinflussen.

Die genannten Autoren untersuchten die Explosionsgrenzen inhibierter H_2-O_2-Mischungen auch für einen variablen Bereich des sogenannten Sauerstoff-Index, das ist der O_2-Gehalt in der gesamten O_2 + N_2-Mischung. Es konnte gezeigt werden, daß brennstoffreiche Mischungen, die den gleichen Sauerstoffgehalt aufweisen, eine nahezu

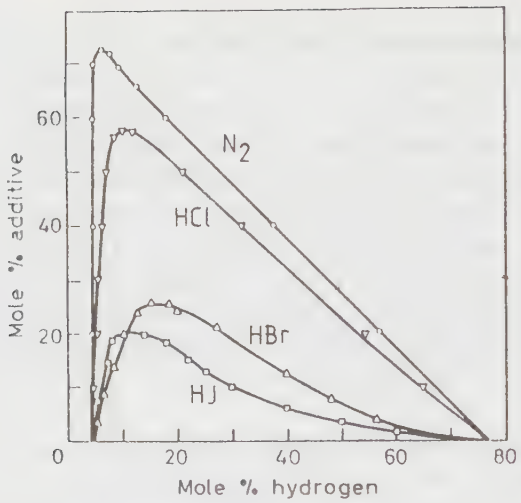


Abb. 2.1.3.2.-1: Einfluß von HCl, HBr und HJ auf die Explosionsgrenzen von H_2 in Luft bei 380 Torr und Raumtemperatur /18/

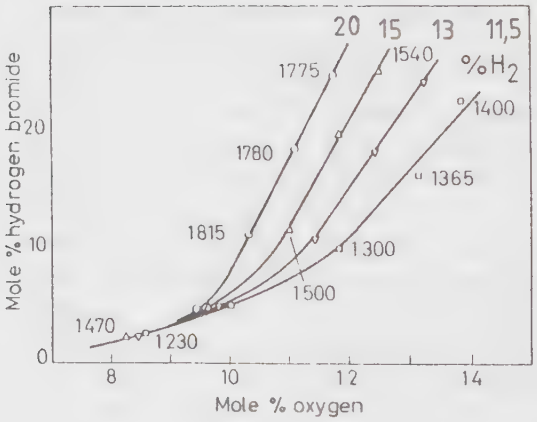


Abb. 2.1.3.2.-2; HBr-Konzentration an der unteren Explosionsgrenze in Abhängigkeit von der Sauerstoff-Konzentration für verschiedene konstante Wasserstoffkonzentrationen /18/

konstante Flammentemperatur haben. An der unteren Explosionsgrenze hängt die Peak-Konzentration an HBr und HJ bei gegebenem Wasserstoffgehalt linear von der Sauerstoffkonzentration ab (siehe Abb. 2.1.3.2.-2), für niedrige Sauerstoffkonzentrationen laufen die Kurven für verschiedene H_2-Gehalte in einer gemeinsamen Linie aus.

Reines Brom wurde in den Experimenten von Simmons und Wolfhard /43/ eingesetzt. 1/2 Br_2 erbrachte bei der Inertisierung von Methan-Luft-Gemischen den gleichen Effekt wie CH_3Br. Im Dreistoffgemisch H_2-Br_2-Luft vermag Br_2 Luft als Oxidationsmittel zu ersetzen. Die Explosionsgrenzen dieses Systems sind nicht nach der Regel von Le Chatelier /65/ linear aus den Explosionsgrenzen der zugrundeliegenden binären Gemische berechenbar, sondern weisen eine charakteristische Einschnürung bei ca. 20 bis 30% Br_2 auf. Im Gegensatz dazu erfüllt laut einer anderen Untersuchung von Simmons und Wolfhard /69/ das System H_2-Cl_2-Luft die Regel von Le Chatelier. Für H_2-Br_2-Luft wurden die Flammenendtemperaturen für verschiedene Grenzgemische berechnet. Die Flammentemperaturen an der oberen und unteren Explosionsgrenze nehmen, beginnend mit den Grenzgemischen der Reinstoffe, zu und erreichen bei der stärksten Einschnürung des Explosionsbereichs ihr Maximum. Die Flammentemperatur des Methan-Brom und Ethan-Brom-Systems werden nicht in einer Weise beeinflußt, die auf die Wirkung des Additivs als Inertmaterial schließen ließe.

Palmer und Seery /66/ untersuchten Flammen mit gereinigtem und technischem Kohlenmonoxid und Luft und die inhibierende Wirkung von Cl_2 darauf. Für das technische CO ergaben sich wegen der katalytisch wirkenden Wasserstoff-Verunreinigungen fast doppelt so hohe Flammengeschwindigkeiten wie für das reine CO. Beide Gemische werden von Cl_2 inhibiert. Palmer und Seery konnten ihre Ergebnisse mit Hilfe einer Auftragung $(\Lambda/\Lambda_o)^2$ gegen $\sqrt{x}$ beschreiben, die über einen großen Konzentrationsbereich einen linearen Abfall des Quadrats der relativen Flammengeschwindigkeit liefert.

Lask und Wagner /56/ berichten, daß die Wirkung von Br_2 auf gut getrocknete CO-O_2-Mischungen gering ist und etwa der der gleichen

Menge Stickstoff entspricht. Fügt man der Mischung einige Vol% H_2 zu, so steigt die Flammengeschwindigkeit der reinen Mischung, ebenso nimmt die inhibierende Wirkung von Br_2 zu.

In Abb. 2.1.3.2.-3 ist die Anfangssteigung $\Delta\Lambda/\Delta x$ der Abhängigkeit der Flammengeschwindigkeit von der Bromkonzentration x als Funktion der Wasserstoffkonzentration aufgetragen. Die inhibierende Wirkung von Br_2 kann als Eingriff in die Knallgasreaktion verstanden werden. Die Konzentration an Wasserstoffatomen wird reduziert, dadurch sinkt auch die Flammengeschwindigkeit ab.

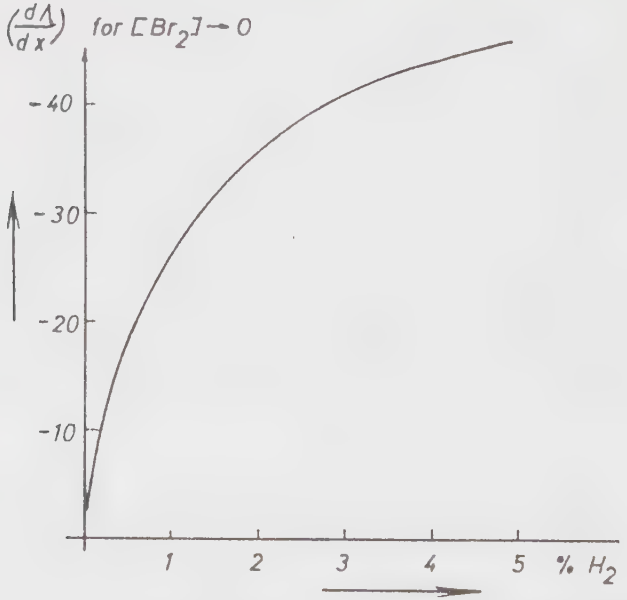


Abb. 2.1.3.2.-3: Inhibierende Wirkung von Br_2 (ausgedrückt als Steigung $d\Lambda/dx$ bei x (Br_2) $\rightarrow$ 0) auf CO-O_2-Flammen als Funktion des H_2-Gehalts der Mischung /56/.

2.1.3.3. Beeinflussung weiterer Kenngrößen durch Halogenverbindungen

Neben Explosionsgrenzen und Flammengeschwindigkeiten werden weitere Kenngrößen, wie Flammpunkt, Explosionsdruck und Zündtemperatur durch Additive beeinflußt. Eine weitere wichtige Kenngröße, die vor allem zu Aussagen über Flammenstruktur und -kinetik führen kann, ist die Flammenendtemperatur oder das Temperaturprofil in vorgemischten Flammen.

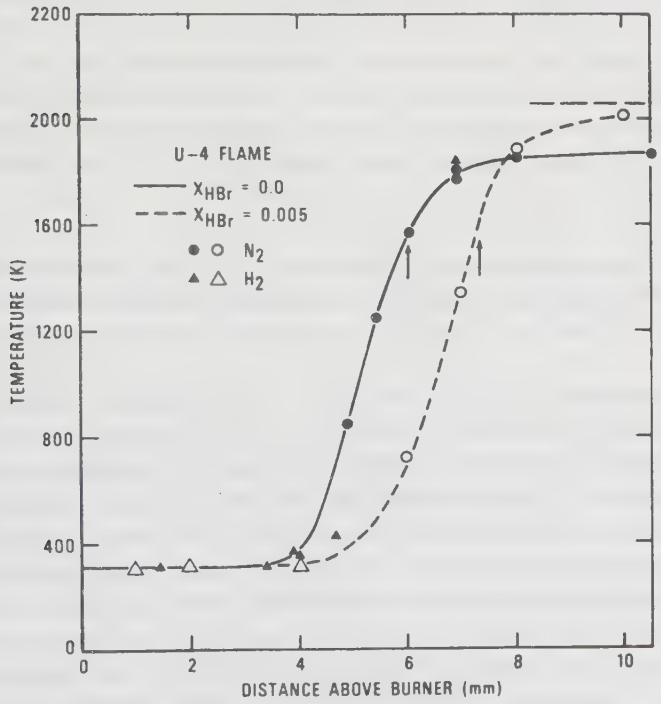


Abb. 2.1.3.3.-1: Flammentemperaturprofil einer H_2-O_2-N_2-Flamme im inhibierten und nicht inhibierten Fall /68/.

Die Raman-Spektroskopie wurde von Drake und Hastie /68/ in einer experimentellen Studie zur Messung der Temperaturprofile in inhibierten H_2-O_2-N_2-Flammen benutzt. Die nicht inhibierte Flamme, die die Code-Bezeichnung U-4 trägt, weist Eingangsmolverhältnisse an $H_2/O_2/N_2$ von 4/1/4 auf. Die inhibierte Flamme besitzt zusätzlich einen Anteil von 0,5 Mol% HBr. Die in Bild 2.1.3.3.-1 gezeigten Profile der beiden Flammen wurden mit Hilfe der Vibrationsspektren von H_2 und N_2 und den, in der Nachverbrennungszone zum Vergleich aufgenommenenen, exaktere Ergebnisse liefernden, N_2-Rotationsspektren aufgenommen. In der Abbildung wird nicht gezeigt, daß die nicht inhibierte Flamme ihre Maximaltemperatur von 2005 K in einem flachen Maximum bei ca. 33 - 40 mm Abstand vom Brenner erreicht. Die Position des steilsten Temperaturanstiegs wird bei der inhibierten Flamme zur Abgasseite hin verschoben, die gesamte Zone des Temperaturanstiegs wird jedoch enger. Die Maximaltemperatur der inhibierten Flamme (2010 K) wird nämlich bereits bei ungefähr 10 mm erreicht.

Die berechneten adiabatischen Flammentemperaturen betragen 2019 K für die inhibitorfreie und 2016 K für die inhibitorhaltige Mischung, die Wärmeverluste an den Brennern sind also gering.

Von großer Bedeutung für die gemessenen Flammentemperaturen, vor allem für brennstoffreiche Flammen, ist die Existenz eines Inertgasschirms, d.h. eines die Flamme konzentrisch umgebenden Stickstoffstroms, der das Eindringen sekundärer Verbrennungsluft aus der Umgebung verhindert. Fehlt dieser Inertgasschutz, Drake und Hastie wiesen das in einem Vergleichsexperiment nach, diffundiert Sauerstoff in die äußere Verbrennungszone. Die Flammentemperatur einer solchen, von einer Diffusionsflamme überlagerten Vormischflamme ist deutlich höher, als die einer geschützten Vormischflamme, in der diskutierten Arbeit wurden für die ungeschützte U-4-Flamme maximal 2160 K gemessen /68/. Wegen der Abhängigkeit der Flammengeschwindigkeit von der Temperatur werden für in Luftatmosphäre brennende "fette" Flammen auch höhere Absolutwerte für die Flammengeschwindigkeit erwartet.

Qualitativ ähnliche Temperaturprofile werden von Biordi und Mitarbeitern /29/ im Falle einer flachen CH_4-O_2-Ar-Flamme mit bzw. ohne 0,28 Vol% CF_3Br festgestellt. Eine Strukturuntersuchung von Safieh u.a. /70/ an CO-H_2-O_2-Ar-Flammen ergibt eine deutliche Erhöhung der effektiven Flammentemperatur durch CF_3Br.

Aus Untersuchungen von Flammenstrukturen durch verschiedene Autoren folgerten Morrison und Scheller /71/, daß die Zündtemperatur brennbarer Gas-Luft-Gemische durch das Zufügen von Inhibitoren erhöht werden müsse. Mit Hilfe eines elektrisch beheizten Chromnickeldrahtes in einem 35 mm-Quarzrohr verfolgten sie diese Vermutung experimentell. Insgesamt wurden 20 Additive untersucht, darunter 7 Halone, außerdem Cl_2, Br_2 und BBr_3. Die Methylhalogenide erhöhen die Zündtemperatur von Propan-Luft-Gemischen in der bekannte Reihung der Effektivität CH_3J > CH_3Br > CH_3Cl > CH_3F. CH_3Br, CH_2Br_2 und $CHBr_3$ sind, gemessen am Bromgehalt, gleichermaßen effektiv. Br_2 und BBr_3 zeigen einen steileren Anstieg der Zündtemperatur mit dem Br-Gehalt. Dieses Verhalten ist v.a. in brennstoffarmen Gemischen ausgeprägt. In brennstoffreichen Gemischen oder bei Verwendung von mit Sauerstoff angereicherter Luft nimmt die Inhibitorwirkung ab. Cl_2 und CCl_4 führen zu einer Erniedrigung der Zündtemperatur.

Auch der Flammpunkt brennbarer Flüssigkeiten wird durch Zusätze halogenierter Kohlenwasserstoffe beeinflußt. Meerlender und Krämer /72/ untersuchten in diesem Zusammenhang Dekahydronaphtalin, Testbenzin, Butanol-(2), und Ethanol als Grundflüssigkeiten und Trichlorethylen, Tetrachlorethylen, 1,1,2-Trichlortrifluorethan, 1,1,1-Trifluor-2,2-Chlorbromethan (Halothan), Trichlorfluormethan und Dibromdifluormethan als Zusätze. Trichlorethylen, das selbst keinen Flammpunkt, jedoch einen unteren Explosionspunkt besitzt, erniedrigt den Flammpunkt der beiden erstgenannten Flüssigkeiten. Tetrachlorethylen erhöht den Flammpunkt leicht, ohne ihn endgültig unterdrücken zu können, 1.1.2-Trichlortrifluorethan und Halothan führen schon bei geringem Massenanteil in der Mischung zu einem deutlichen Anstieg des Flammpunktes und zu dessen vollständiger Unterdrückung bei 4 bis 5 Gew.%. Verwendet man Grundflüssigkeiten

mit niedrigerem Dampfdruck, ergeben sich prinzipiell die gleichen Abhängigkeiten, jedoch mit deutlich vermindertem Anstieg der Kurven. Trichlorfluormethan und Dibromdifluormethan sind wesentlich effektiver als die vorgenannten Flüssigkeiten, wobei sich das bromierte Additiv als wirksamer erweist.

Belles und O'Neal /73/ untersuchten den Einfluß verschiedener halogenierter Kohlenwasserstoffe auf den unteren Zündgrenzdruck von Propan-Luft-Gemischen. Der Zündgrenzdruck ist der Druck, unterhalb dessen sich bei gegebenem Gefäßdurchmesser keine Explosionen mehr auslösen lassen. Mit Hilfe bekannter Beziehungen zwischen Zündgrenzdruck und Gefäßdurchmesser, die von der Modellvorstellung ausgehen, daß die Flammenlöschung auf Wandstöße der reaktiven Radikale $H^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$ und $O^{\cdot}$ zurückzuführen ist, schätzen die beiden Autoren Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion dieser Radikale mit den eingesetzten Additiven ab.

Eine weitere Studie über das Flammenlöschverhalten stammt von Rosser, Inami und Wise /74/. Sie überprüften den Einfluß von CH_3Br, CF_3Br, HBr und verschiedener weiterer Additive (BCl_3, BBr_3, SF_6 u.a.) auf den flammendurchschlagsicheren Löschabstand, der v.a. für die sichere Auslegung von Rohrleitungen und Flammensperren entscheidend ist. Steigende Additivkonzentration führte dabei zu einer Vergrößerung des Löschabstands. Die Sensitivität des Systems auf die Inhibierung wird durch den Ersatz von Luft durch NO_2 als Oxidationsmittel deutlich herabgesetzt.

2.1.3.4. Mechanismen der Inhibierung durch Halogenverbindungen, Flammenstrukturen

Die in den vorangegangenen Kapiteln zitierten experimentellen Arbeiten stellen nur einen bescheidenen Teil der insgesamt für das Gebiet der Inhibierung von Flammenreaktionen relevanten Literatur dar. Zusätzlich zu den mehr anwendungstechnisch orientierten Untersuchungen wurden, in den vergangenen 20 Jahren verstärkt, experimentelle und theoretische Studien angefertigt, die zu einer Aufklärung der für die angesprochenen Phänomene verantwortlichen Mechanismen führen sollten. Letztendlich wurde dabei angestrebt, eine Gesamtbeschreibung der Flammenunterdrückung im Sinne einer exakten Modellierung zu erreichen.

Der aktuelle Stand der Forschung und Technik auf diesem Gebiet wurde, um die Übersichtlichkeit über die Flut von Veröffentlichungen zu erleichtern, von Zeit zu Zeit in Zusammenfassungen, Literaturstudien und Übersichtsartikeln referiert.

Der erste Bericht dieser Art stammt von Friedman und Levy /76/, erschien 1957 und enthielt bereits 345 Literaturzitate. Er wurde 1958 und 1959 um die neuesten Erkenntnisse ergänzt /76/. Weitere Zusammenfassungen wurden von Berl (1961, /77/), Friedman (1961, /78/), Fristrom (1967, /79/) und McHale (1969, /80/) verfaßt. In einer 1970 erschienenen Literaturübersicht diskutiert Creitz /81/ die Ergebnisse von kinetischen Experimenten verschiedener Autoren. Fristrom und Sawyer /53/ stellten als erste ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung der chemischen Flammeninhibierung vor. Mit verschiedenen Methoden ermittelte Inhibitor-Indizes wurden als Maß für die Inhibitor-Wirksamkeit vorgeschlagen. Hastie (1973, /82/ und 1975, /83/) behandelt verschiedene Aspekte der Inhibierung durch halogenhaltige und nicht halogenhaltige Systeme, darunter die Abstufung nach der Wirksamkeit, die Flammenmikrostruktur, die heterogene Inhibierung, die Verhinderung der Rußbildung und die Freisetzung flammenhemmender Substanzen aus Kunststoffen. Die 1973 erschienene Literaturübersicht /84/ von Lovachev über Explosionsgrenzen enthält ebenso Hinweise auf die antikatalytische Wirkung

von Halogenverbindungen, wie die 1979 veröffentlichte Ergänzung dieses Artikels /47/. Die 15 Fachvorträge über halogenierte Feuerlöschmittel, die 1975 auf einem Symposium in den USA gehalten und von der American Chemical Society publiziert wurden /85/, bilden einen guten Gesamtblick über den Stand des Wissens Mitte der siebziger Jahre. Die vorläufig letzten Review-Artikel sind die Abhandlung von Fristrom über Katalyse (und negative Katalyse) in Flammen /2/, eine Zusammenfassung von empirischen Prinzipien zur Beschreibung des Inhibitoreffekts, die auch die Inhibierung durch Brennstoffe und Inerte einbezieht, von Reuther (1979, /86/), und eine Überarbeitung des Konzepts der Inhibitor-Indizes von Fristrom und Van Tiggelen (1979, /87/).

Als Vorstufe zur vorliegenden Arbeit wurde ein Teil der hier zitierten Literatur von Amon /88/ im Rahmen einer Diplomarbeit geordnet.

Tabelle 2.1.3.4.-1 zeigt eine Aufzählung einzelner Untersuchungen zur Ermittlung der Struktur inhibierter Flammen. In Verbindung mit den genannten Übersichtsartikeln ergeben sich einige Theorien zur Kinetik der Inhibierung, die im folgenden zusammengefaßt werden.

Autor(en)	System	Inhibitor	Druck
Levy, Droege, Tieghe, Foster /67/	CH_4-O_2-Ar	HBr	1 atm
Wilson /89/	CH_4-O_2	CH_3Br	0,05 atm
Fenimore, Jones /90/	H_2-N_2O-NO-Ar	CH_3Br	0,132 atm
Wilson, O'Donovan, Fristrom /91/	CH_4-O_2	HBr, HCl	0,05 atm
Pownall, Simmons /92/	C_3H_8-O_2-Ar	HBr	1 atm
Biordi, Lazzara, Papp /29, 30/	CH_4-O_2-Ar	CF_3Br	0,042 atm
Safie, Vandooren, Van Tiggelen /70/	CO-H_2-O_2-Ar	CF_3Br	0,066 atm

Tab. 2.1.3.4.-1: Übersicht der Flammenstruktur-Untersuchungen

Flammen sind sehr komplexe Reaktionssysteme, in denen eine Vielzahl von Elementarreaktionen abläuft. Eindimensionale Flammen, wie sie an Flachflammen-, Bunsen- oder Düsenbrennern hinreichend ideal vorliegen, können vereinfacht in drei verschiedene Zonen eingeteilt werden (siehe auch Abb. 2.1.3.4.-1):

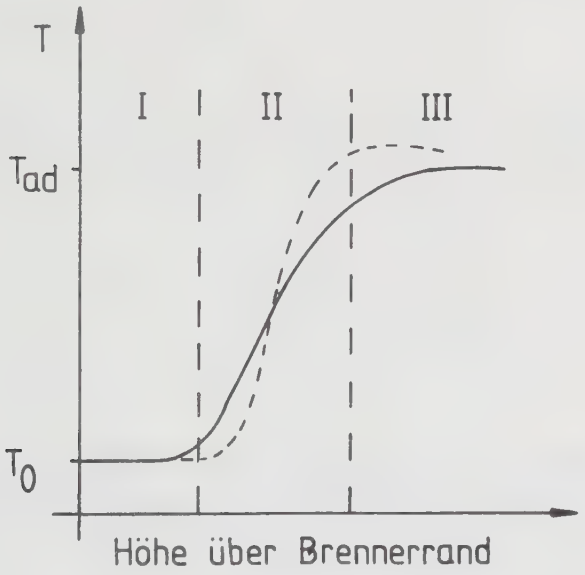


Abb. 2.1.3.4.-1: Schematisches Profil einer eindimensionalen, vorgemischten Flamme (gestricheltes Profil: mit Inhibitor)

Die Vorheizzone (I) wird durch Wärmeleitungs- und Diffusionsvorgänge beeinflußt. Radikale, die aus der Hauptverbrennungszone in die Vorheizzone diffundieren, greifen den Brennstoff an und gehen erste Verzweigungsreaktionen ein, die in diesem Stadium jedoch noch von Rekombinationsreaktionen ausgeglichen werden. In der primären Reaktionszone (II) wird der Brennstoff schnell abgebaut. Die reaktive Radikale $H^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$ und $O^{\cdot}$ werden gebildet, wobei ihre Konzentration die Gleichgewichtswerte überschreitet. Die Temperatur steigt stark an und nähert sich der adiabatischen Flammentempera-

tur. Dominierend in dieser Zone ist die Reaktion

$$H^{\cdot} + O_2 = OH^{\cdot} + O^{\cdot} \qquad (1),$$

die als Hauptverzweigungsreaktion in Wasserstoff- und Kohlenwasserstoff-Flammen angesehen wird und wegen ihrer hohen Aktivierungsenergie von 70,4 kJ/mol /93/ den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt für beide Flammentypen darstellt. Eine eigene Unterscheidung zwischen Wasserstoff- und Kohlenwasserstoff-Flammen muß nicht gemacht werden, da sich Kohlenwasserstoffflammen im Prinzip wie Knallgas-Flammen verhalten. Der Knallgasmechanismus enthält die Kettenverzweigungsschritte zur Produktion von $OH^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ und $O^{\cdot}$, die dann den Brennstoff angreifen können /93, 94/, z.B.

$$H^{\cdot} + CH_4 = H_2 + CH_3^{\cdot} \qquad (2)$$

$$O^{\cdot} + CH_4 = OH^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \qquad (3)$$

$$OH^{\cdot} + CH_4 = H_2O + CH_3^{\cdot} \qquad (4)$$

In der sekundären Reaktionszone (III) wird die Konzentration der reaktiven Radikale durch Dreierstöße auf Gleichgewichtswerte abgebaut. In diesem Bereich erfolgt auch die der Hauptreaktionszone nachgeschaltete, langsamere Reaktion von CO zu CO_2.

Aus den genannten experimentellen Untersuchungen ergibt sich folgender Einfluß der Inhibitoren auf die Flammenstruktur:

Der Inhibitor, z.B. CH_3Br wird in einem sehr frühen Stadium der Flamme, noch vor dem Brennstoff, abgebaut. Die Radikaleinfang-Reaktion

$$H^{\cdot} + CH_3Br = CH_3^{\cdot} + HBr \qquad (5)$$

vernichtet also zunächst ein reaktives Radikal und erzeugt das weniger reaktive $CH_3^{\cdot}$. Die Anwesenheit des Inhibitors und des daraus schnell gebildeten sekundären Inhibitors HBr führt zu einer Ver-

größerung der Vorwärmzone der Flamme. Hier, bei niedrigen Temperaturen, reagieren die aus der Reaktionszone kommenden reaktiven Radikale vorzugsweise mit Inhibitoren, da die Aktivierungsenergien für diese Umsetzungen geringer sind.

$$H^{\cdot} + HBr = H_2 + Br^{\cdot} \quad (6)$$

$$OH^{\cdot} + HBr = H_2O + Br^{\cdot} \quad (7)$$

$$O^{\cdot} + HBr = OH^{\cdot} + Br^{\cdot} \quad (8)$$

Diese Radikaleinfangreaktionen müssten also zu einer Verringerung der Radikal-Konzentration in den kälteren Bereichen der Flamme führen. Tatsächlich finden Rosser u.a. /57/ eine deutliche Abnahme $OH^{\cdot}$-Intensität, die jedoch keiner Flammenzone speziell zuzuordnen wäre. Fenimore und Jones /90/ berichten von einer Abnahme der H-Atom-Konzentration. Die deutlich schwächer inhibierende Wirkung von CH_3Br im H_2-N_2O-NO-System führen sie darauf zurück, daß hier die $H^{\cdot}$-Konzentration deutlich geringer als im H_2-O_2-System ist und nur etwa Gleichgewichtswerte erreicht.

Wilson /89/, der magere CH_4-O_2-Flammen untersuchte, findet hohe Hydroxyl-Konzentrationen, die durch den Inhibitor verringert werden. Für die Reaktion

$$CH_3Br + OH^{\cdot} = CH_2Br^{\cdot} + H_2O \quad (9)$$

findet er bei 1800 - 2000 K eine Geschwindigkeitskonstante von $1{,}5 \cdot 10^{13}$ $cm^3/(mol\ s)$. Auch Pownall und Simmons /92/ registrieren eine Abnahme der $OH^{\cdot}$-Konzentration.

Biordi, Lazzara und Papp /30/ stellen einen Rückgang aller reaktiven Spezies $H^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$ und $O^{\cdot}$ in der CH_4-O_2-Ar-CF_3Br-Flamme fest. In der 0,3 Vol% CF_3Br enthaltenden Mischung ist v.a. der Rückgang der H-Atom-Konzentration, bei 1% CF_3Br die Verminderung aller drei Radikale augenfällig. In Abb. 4.1.3.4.-2 ist die Radikalkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur für den inhibierten und

nicht inhibierten Fall aufgetragen.

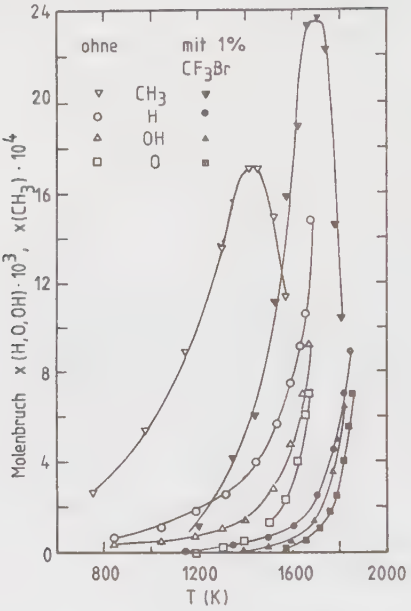


Abb. 2.1.3.4.-2: H˙-, OH˙- und O˙ Konzentrationen im inhibierten und nicht inhibierten Fall (1 Vol% CF_3Br).

Welche Radikalsorte letztendlich inhibiert wird, ist insofern nicht kritisch, als bei Temperaturen über 1000 K ein lokales Gleichgewicht von H˙, OH˙ und O˙ existiert. Von den meisten Autoren wird der H-Reaktions-Mechanismus

$$H^{\cdot} + HBr = H_2 + Br^{\cdot} \quad (6)$$

bevorzugt, der in Konkurrenz zur Hauptverzweigungsreaktion

$$H^{\cdot} + O_2 = OH^{\cdot} + O^{\cdot} \quad (1)$$

tritt. Bereits Burdon u.a. /95/ hatten Vermutungen in diese Richtung geäußert und Butlin und Simmons /18/ war es gelungen, die Verhältnisse an der oberen Explosionsgrenze von H_2-O_2-N_2-HBr-

Gemischen mit Hilfe des Verhältnisses beider Geschwindigkeitskonstanten angenähert zu beschreiben.

Die hohe Wirksamkeit des Inhibitors bei niedrigen Temperaturen und die Abnahme dieser Wirksamkeit bei steigender Flammentemperatur gibt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten r_6/r_1 für verschiedene Temperaturen wieder /91/.

r_6/r_1	1280	235	74
T	800 K	1000 K	1200 K

Nicht völlig aufgeklärt sind die Mechanismen, mit Hilfe derer der Inhibitor HBr nach einem Radikaleinfang regeneriert wird. Mögliche Reaktionen, die einen neuen Rekombinationskanal eröffnen, sind

$$HO_2^{\cdot} + Br^{\cdot} = HBr + O_2 \quad (10)$$

$$Br^{\cdot} + H^{\cdot} + M = HBr + M^{*} \quad (11)$$

$$Br^{\cdot} + RH = HBr + R^{\cdot} \quad (12)$$

Letztere Reaktion und die 1:1-Austauschreaktion, bei der HBr aus einem ursprünglichen Inhibitormolekül RBr gebildet wird, können nur im Anfangsstadium der Flamme ablaufen.

Die bisher zitierten Autoren stimmen darin überein, daß der frühe Eingriff des Inhibitors in der Flamme zu einer Verlängerung der Vorheizzone und einer Verringerung des Brennstoffabbaus führt. Die relative Unwirksamkeit bei höheren Temperaturen führt ihrerseits zu einer Verkürzung der primären Reaktionszone. Während die integrierte Gesamtumsetzungsgeschwindigkeit verringert wird, nimmt die maximale Reaktionsgeschwindigkeit in der primären Reaktionszone zu. Dies äußert sich, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Drake und Hastie /68/, in einem steileren Temperaturanstieg, möglicherweise auch in einem höheren Temperaturmaximum (gestrichelte

Kurve in Abb. 2.1.3.4.-1). Ein Einfluß der Inhibierungsreaktion auf die in der Nachverbrennungszone ablaufende CO-Oxidation wurde nicht gefunden.

Der langsame Abbau der hohen Radikalkonzentrationen auf Gleichgewichtswerte in der Nachverbrennungszone, der durch Dreierstoß-Reaktionen wie

$$H^{\cdot} + H^{\cdot} + M = H_2 + M^{*} \quad (13)$$

$$O^{\cdot} + O^{\cdot} + M = O_2 + M^{*} \quad (14)$$

$$H^{\cdot} + OH^{\cdot} + M = H_2O + M^{*} \quad (15)$$

erfolgt, würde theoretisch eine weitere Möglichkeit der Inhibierung, die Katalyse der Rekombinationsreaktionen, eröffnen. Für halogenhaltige Inhibitoren wurde dieser Umstand in Niederdruckflammen jedoch nicht beobachtet. Dennoch werden Dreierstoßreaktionen des Typs der Reaktion (11), die zusammen mit einem Radikaleinfang-Schritt wirksam die H-Atom-Konzentration herabsetzen können ohne ein weiteres, wenn auch weniger reaktives Radikal zu erzeugen, unvermindert diskutiert. So könnte die verringerte Aktivität von halogenierten Inhibitoren bei niedrigen Drücken auf das Fehlen der Rekombinationskatalyse zurückgeführt werden. Computer-Modellierungsstudien deuten jedenfalls auf einen hohen Einfluß der Reaktion (11) auf das Gesamtgeschehen hin /96/.

Etwas andere Ergebnisse, als die Experimente mit CH_4-Flammen, ergibt die Untersuchung von Pownall und Simmons /92/, die als Brennstoff Propan verwendeten. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit des O_2- und Propan-Verbrauchs werden durch das Additiv verringert, die Maxima werden bei niedrigeren Temperaturen erreicht. Im Gegensatz zu CH_4 wird die Oxidation bei niedrigen Temperaturen beschleunigt, da die Reaktion

$$Br^{\cdot} + RH = HBr + R^{\cdot} \quad (12)$$

für CH_4 erschwert ist. Diese Reaktion und die weiteren Inhibierungsschritte

$$HBr + O_2 = HO_2^{\cdot} + Br^{\cdot} \quad (10)$$

$$H^{\cdot} + RH = H_2 + R^{\cdot} \quad (16)$$

$$H^{\cdot} + HBr = H_2 + Br^{\cdot} \quad (6)$$

laufen bei höherer Temperatur ab, als im Falle des Methan. Bis ca. 1000 K wird die Verzweigungsreaktion (1) von Reaktion (6) beherrscht. In Übereinstimmung mit anderen Autoren fanden Pownall und Simmons eine Reduzierung der OH-Radikal-Konzentration.

Der vorgestellte Reaktionsmechanismus bietet auch eine Erklärung für die gegenüber Brom und Jod geringere Inhibitorwirkung von Chlor und die Unfähigkeit von Fluor, als chemischer Inhibitor zu wirken. Da die Reaktion

$$H^{\cdot} + HCl = H_2 + Cl^{\cdot} \quad (17)$$

eine höhere Aktivierungsenergie als die analoge Reaktion mit HBr hat, besitzt HCl eine geringere Wirksamkeit als Radikalfänger. Wegen der hohen Reaktivität von $Cl^{\cdot}$ besitzt auch die Rückreaktion der praktisch thermoneutralen Reaktion (17) eine hohe Wahrscheinlichkeit.

Die Aktivierungsenergie der Reaktion von HF mit Radikalen ist wiederum so hoch, daß diese Reaktion in Flammensystemen völlig unbedeutend ist.

Die hier genannten Reaktionen geben den Mechanismus wieder, der zur Zeit als der wahrscheinlichste Schritt für die Beeinflussung von Flammenreaktionen angesehen werden kann und der durch Beobachtungen der beschriebenen Art unterstützt wird. Neben diesen Reakionen existiert eine große Zahl weiterer Umsetzungen, die auch mit anderen Methoden, z.B. in Stoßwellenrohren, untersucht wurden.

Mehrere Autoren berichten über solche Experimente bzw. diskutieren Literaturdaten über die kinetischen Parameter solcher Reaktionen /81, 97 - 99/. Inwieweit die vorgeschlagenen Reaktionen in einen plausiblen Reaktionsmechanismus eingebracht werden können, müssen Computerstudien zeigen, bei denen mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse unbedeutende Teilschritte eliminiert werden können.

Zuletzt soll, der Vollständigkeit halber, eine Theorie erwähnt werden, die lange Zeit im Zusammenhang mit der Flammeninhibierung diskutiert wurde. Mills /100/ hatte 1968 einen Mechanismus vorgeschlagen, der geladene Teilchen in der Flamme einschloß. Nach ausführlicher Diskussion dieser Theorie und der Entdeckung, daß die Konzentration von Ionen um Zehnerpotenzen unter der von Radikalen liegt, wurde diese Idee verworfen /83/.

2.1.4. Metallverbindungen

Metalle können in Form von Salzen oder metallorganischen Verbindungen in eine Flamme eingebracht werden. Da viele der möglichen Additive erst in der Flamme verdampfen oder in einem späteren Stadium als feine Feststoffnebel vorliegen, wird hier das Gebiet der heterogenen Inhibierung berührt. Die inhibierende Wirkung von Metallverbindungen übersteigt wesentlich die der halogenierten Kohlenwasserstoffe.

Die ausführliche experimentelle Untersuchung von Lask /55, 56/ am System n-Hexan-Luft enthält zahlreiche Daten ebenso wie die von Miller u.a. /61/ über H_2-Luft (Tabelle 2.1.4.-1).

	Verbrennungssystem				
Inhibitor	n-Hexan-Luft /55, 56/	H_2-Luft /61/	H_2-Luft /31/	CH_4-O_2 /31/	CH_4-Luft /31/
$SbCl_3$	26				
$SbCl_5$		10,2			
$TiCl_4$	30	10			
$SnCl_4$	31	12,9			
CrO_2Cl_2	>244				
$Fe(CO)_5$	356	19	24,7	153,5	437,5
$Pb(C_2H_5)_4$	390	3,4			
Al_2Cl_6				10,3 /101/	

Tabelle 2.1.4.1: Inhibitor-Indizes I_v von Metallverbindungen für verschiedene Verbrennungssysteme

Für Alkalimetallsalze wie K_2SO_4, Na_2CO_3, $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$ werden I_v-Werte von ca. 100 gemessen /83/. Dabei ist ungeklärt, ob der Eingriff auf heterogene Inhibierung oder auf chemische Umsetzungen in der Gasphase zurückgeht. Es wird angenommen, daß die feinen Me-

tallpulver früh in der Flamme verdampfen und diese Verdampfung keine nennenswerten Auswirkungen auf die Flammentemperatur hat.

Friedman und Levy untersuchten den Einfluß von Aluminiumchlorid-Dämpfen auf CH_4-Luft-Flammen bei 200°C. Im Vergleich zu anderen Chlor-Verbindungen fanden sie keinen Einfluß des Chlor-Trägers, d.h. nur der Chlor-Anteil ist entscheidend. Andere Beispiele belege, daß der inhibierende Einfluß doch auf das Metallatom zurückgeht. So ist $Pb(C_2H_5)_4$ um einen Faktor 100 effektiver als $Si(CH_3)_4$, $POCl_3$ ist zehnmal aktiver als die gleiche Menge Chlor.

Sehr wirksame Inhibitoren stellen Übergangsmetallverbindungen dar, die in Flammen stabile Oxide oder Hydroxide bilden. Flammenstrukturstudien /31, 102, 103/ zeigen eindrucksvoll, daß bereits sehr geringe Metallanteile die Konzentration der reaktiven Radikale $H^\cdot$ und $OH^\cdot$ schnell auf Gleichgewichtskonzentration abbauen (Abb. 2.1.4.-1).

Prinzipiell die gleichen Erscheinungen findet man auch bei Bonne u.a. /31/ am System CH_4-O_2-$Fe(CO)_5$. Für letzteres System geben Jensen und Jones /104/ ein Reaktionsschema an, das durch Modellrechnungen verifiziert wurde und das auch für die Radikal-Rekombinationskatalyse durch andere Metalle angewandt werden kann:

$$FeOH^\cdot + H^\cdot = FeO + H_2$$

$$FeO + H_2O = Fe(OH)_2$$

$$Fe(OH)_2 + H^\cdot = FeOH^\cdot + H_2O$$

Weiterhin von Bedeutung ist das Gleichgewicht

$$Fe + H_2O = FeOH^\cdot + H^\cdot.$$

Die Fähigkeit eines Metallatoms, die Radikalrekombination besser zu katalysieren als die üblichen Dreierstoßpartner(Abb. 2.1.4.-1), kann durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der H-

Atom-Rekombination im katalysierten und unkatalysierten Fall,

$$E = k_{beobachtet}/k_{unkatalysiert}$$

charakterisiert werden. Für die wirksamsten Elemente wurden von Bulewicz und Padley /102/ folgende Werte für E (in Klammern) überliefert:

Cr (2,80)	U (1,82)	Ba (1,75)	Sn (1,60)
Sr (1,35)	Mn (1,30)	Ca (1,25)	Mg (1,25)
Fe (1,20)	Mo (1,16)	Co (1,10)	Pb (1,10)

Unwirksam oder weniger wirksam (1,00 < E < 1,10) sind die Elemente V, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Te, La, Ce, Li, Na, K, Rb und Cs. Da die vorgenannten Werte nur für die Nachverbrennungszone gelten, ist damit nicht ausgesagt, daß die hier als unwirksam beschriebenen Metalle nicht über andere Reaktionsfolgen inhibierend wirken können.

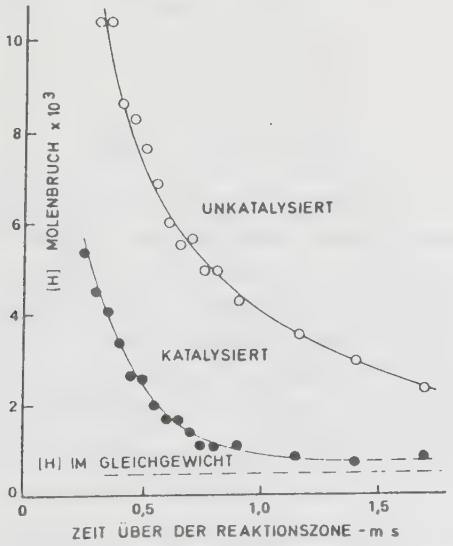


Abb. 2.1.4.-1: Durch Cr-Zusatz katalysierte Radikal-Rekombination an einer H_2-O_2-Flamme /103/.

Für die Beeinflussung des Motorklopfens durch Bleiverbindungen wird ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wie oben vorgeschlagen

$$PbO + R^{\cdot} = Pb + RO^{\cdot}$$

$$Pb + OH^{\cdot} = PbOH^{\cdot}$$

$$PbOH^{\cdot} + OH^{\cdot} = PbO + H_2O$$

und

$$PbO + OH^{\cdot} = PbO(OH)^{\cdot}$$

$$PbO(OH)^{\cdot} + OH^{\cdot} = PbO_2 + H_2O$$

oder

$$PbO_2 + R^{\cdot} = PbO + RO^{\cdot} \qquad /83/.$$

Dieses Schema läßt sich gut mit neueren Erkenntnissen über die Selbstzündung in Motoren vereinbaren, die von einem Wachstum eines Radikal-Pools bei ca. 1100 K ausgehen, ein Vorgang, der v.a. durch folgende Reaktionen des Knallgas-Systems beschrieben werden kann:

$$HO_2^{\cdot} + RH = H_2O_2 + R^{\cdot}$$

$$H_2O_2 + M = OH^{\cdot} + OH^{\cdot} + M \qquad /93/.$$

Die Zumischung von Antimonoxid-Bromid-Mischungen zu Polymeren nutzt einen interessanten synergistischen Effekt zur Erhöhung der Brandresistenz dieser Materialien aus. Während Sb_4O_6 allein fast unwirksam ist und Brom sehr viel höhere Konzentrationen erfordern würde, erreicht eine Beimengung von 5% Br und 3% Sb_4O_6 den gewünschten optimalen flammenhemmenden Effekt. Die wirksame inhibierende Verbindung wird im Falle eines Brandes durch Pyrolyse freigesetzt /83/.

2.1.5. Kohlenwasserstoffe und sonstige organische Verbindungen

Eine bekannte Erscheinung stellt die Inhibierung von Wasserstoffflammen durch Kohlenwasserstoffe dar. Bereits geringe Mengen setzen die Flammengeschwindigkeit drastisch herab. Der inhibierende Effekt durch Kohlenwasserstoffe ist sogar größer als der von Inertgasen oder Halonen. Frei in Luft brennende Flammen werden durch die Zugabe von Brennstoff natürlich nicht ausgelöscht, wie Abb. 2.1.5.-1 zeigt, kann jedoch in abgeschlossenen Räumen leicht die obere Explosionsgrenze des ternären Gemischs erreicht werden. In dem gezeigten Beispiel sind die Explosionsgrenzen von Wasserstoff im Gemisch mit Methan bzw. Stickstoff eingezeichnet. Man sieht, daß z.B. ein stöchiometrisches Wasserstoff-Luft-Gemisch durch eine wesentlich geringere Menge Methan als Stickstoff aus dem Explosionsbereich herausgebracht werden kann. Untersuchungen dieser Art wurden von Dixon-Lewis und Linnett /105/ angestellt.

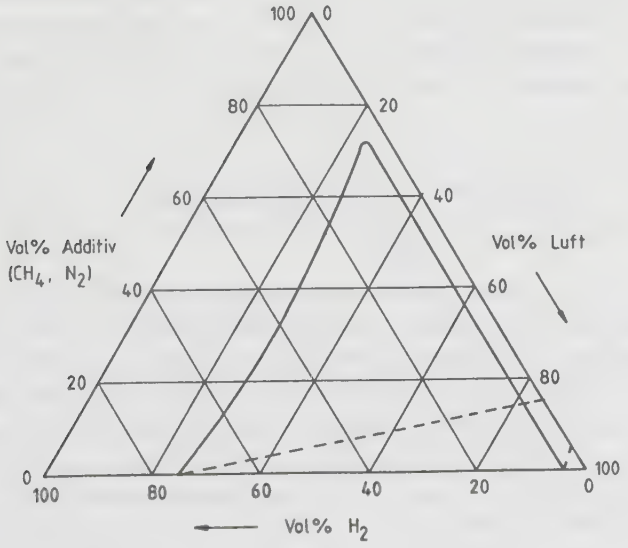


Abb. 2.1.5.-1: Explosionsbereich der Gemische von Wasserstoff mit Methan (gestrichelt) bzw. Stickstoff /12/

Eine wesentliche Ursache für die Brennstoff-Inhibierung stellt der Einfang der für die Verzweigung entscheidenden Radikale durch die Kohlenwasserstoff-Moleküle dar. Für das Beispiel Propan ergibt sich /106/:

$$H^{\cdot} + C_3H_8 = H_2 + C_3H_7^{\cdot}$$

$$OH^{\cdot} + C_3H_8 = H_2O + C_3H_7^{\cdot}$$

In ähnlicher, wenn auch nicht so drastischer Weise können sich zwei Brennstoffe gegenseitig inhibieren bzw. ein Brennstoff sich selbst inhibieren. Letzterer Umstand tritt dann ein, wenn, ausgehend von zündfähigstem Gemisch, das im allgemeinen in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung zu finden ist, der Brennstoffanteil weiter erhöht wird: Die Flammengeschwindigkeit nimmt kontinuierlich ab, bis schließlich die Stabilitätsgrenze erreicht wird. Für beide Meßgrößen läßt sich der Inhibitor-Index bestimmen /86/. Ausführlich behandelt wird die Brennstoff-Selbstinhibierung durch Kaskan und Reuther /107/. Als kritische Größe führten sie die Netto-Dissoziations-Effektivität ein

$$N_D = \frac{\left([OH^{\cdot}] + [H^{\cdot}] + 2\,[O^{\cdot}] \right)_{max}}{[HC]} ,$$

das ist die maximale Radikal-Pool-Konzentration dividiert durch die Eingangskonzentration an Brennstoff. Es wird ferner unterstellt, daß neben den Radikaleinfangreaktionen auch verstärkte Dreierstoßrekombinationen Ursache für die Selbstinhibierung sind.

Eine weitere Hypothese basiert auf der Beeinflussung des Radikal-Pools durch das $HO_2^{\cdot}$-Molekül

$$H^{\cdot} + O_2 + M = HO_2^{\cdot} + M$$

$$HO_2^{\cdot} + H^{\cdot} = H_2 + O_2$$

$$HO_2^{\cdot} + OH^{\cdot} = H_2O + O_2$$

$$HO_2^{\cdot} + O^{\cdot} = OH^{\cdot} + O_2$$

Diese Annahme wird durch Modellierungsstudien gestützt (siehe /86/), die eine Verdopplung der $HO_2^{\cdot}$-Konzentration in fetten CH_4-Flammen gegenüber stöchiometrischer Zusammensetzung ergeben.

Das Konzept der Selbstinhibierung kann auch auf andere Brennstoffe, z.B. Olefine oder Sauerstoffverbindungen, ausgedehnt werden. Markante Beispiele hierfür sind die sogenannten Oxogenate, die als Ersatz für die Bleialkyle als Klopfbremsen Kraftstoffgemischen zugefügt werden. Der markanteste Vertreter dieser Gruppe ist Methyl-tert. Butylether (MTBE).

Die Wirkungsweise von MTBE bei der Kaltflammenoxidation von n-Heptan wurde von Pieper, Fedke und Welker /108/ untersucht. Sie fanden, daß MTBE die Oxidation von Kohlenwasserstoffen bereits im Anfangsstadium inhibiert. Die Bildung kalter Flammen wird erst bei höheren Temperaturen zugelassen und die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs generell vermindert. Da die klopffesten Ether eine höhere Zerfallstendenz als die weniger klopffesten aufweisen, läßt sich eine direkte Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten der Zersetzungsreaktion und der Klopffestigkeit herstellen.

Brocard, Baronnet und O'Neal /109/ konnten zeigen, daß MTBE im Gegensatz zu ähnlich gebauten Kohlenwasserstoffen, wie 2,2-Dimethylpropan, keiner Kaltflammenoxidation unterliegt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation ist deutlich geringer als die vergleichbarer Kohlenwasserstoffe. Einen Anhaltspunkt für einen inhibierenden Teilschritt könnte die Tatsache abgeben, daß bei der Zersetzung von MTBE das relativ unreaktive C_4H_9-Radikal entsteht, das mit Sauerstoff reagiert und i-C_4H_8 und $HO_2^{\cdot}$ ergibt. $HO_2^{\cdot}$ kann jedoch, wie oben gezeigt, Kettenabbruchreaktion eingehen.

2.1.6. Inertgase und weitere anorganische Verbindungen

Eine Standardmethode, um Explosionsereignissen in geschlossenen Systemen vorzubeugen, besteht darin, dem brennbaren Gemisch soviel Inertgas (N_2, CO_2, H_2O oder Edelgase) beizugeben, daß der Explosionsbereich verlassen wird (siehe Abb. 2.1.5.-1). Nach dem Konzept der "Standard-Sicherheitsgrenze" (standard limiting safe mixture, nach /42/) ist es ferner möglich, durch ein einfaches graphisches Verfahren die Mischungen eines Inertgases mit reinem Brennstoff bzw. reiner Luft festzulegen, die bei Vermengung mit dem Reaktionspartner in beliebigem Verhältnis gerade keine explosible Zusammensetzung mehr ergeben. Man erhält diese sicheren Grenzgemische durch das Anlegen von Geraden im Dreiecksdiagramm, die von reiner Luft bzw. reinem Brenngas ausgehen und die Explosions-Grenzkurve gerade berühren. Am Schnittpunkt einer solchen Gerade mit der dem Ausgangspunkt gegenüberliegenden Dreieckskoordinate läßt sich die notwendige Inertgaskonzentration ablesen.

Das Standardwerk von Zabetakis /11/ enthält Inertisierungskurven für fast alle gebräuchlichen Brenngas-Inertgas-Gemische. Sicherheitsempfehlungen enthalten ferner die Literaturstellen /1/, /110/ und /111/. Eine Ausdehnung der Mischungsregel von Le Chatelier /65/

$$EG = \frac{\Sigma\, X_i}{\Sigma\, (X_i / EG_i)}$$

EG = untere bzw. obere Explosionsgrenze der Mischung
X_i = Volumenanteil der brennbaren Komponente i
EG_i = untere bzw. obere Explosionsgrenze der Komponente i

ermöglicht eine überschlägige Berechnung der Explosionsgrenzen von Gasgemischen, auch wenn Inerte enthalten sind. Diese werden auf die Brenngase aufgeteilt und man setzt statt der Explosionsgrenzen der einzelnen Komponenten in Luft die Inertgas-Explosionsgrenzen ein /110/.

Messungen der laminaren Flammengeschwindigkeit zeigen, daß diese linear mit der Inertgaskonzentration abnimmt /25, 110, 112, 113/. Die Inhibitor-Effektivität ist deutlich geringer als die halogenierter Additive, wie Tabelle 2.1.6.-1 zeigt. Hastie /82/ postuliert für Inhibitor-Indizes kleiner als eins einen physikalischen Wirkmechanismus: Infolge ihrer hohen Wärmekapazität wirken Inertgase als Wärmesenken in Flammen. Die Herabsetzung der Flammentemperatur verringert die Reaktionsgeschwindigkeit und die Radikalkonzentration. Reine Wärmetheorien können die Herabsetzung der Flammengeschwindigkeiten in Anwesenheit von Inerten jedoch nicht vollständig beschreiben. Vor allem die Druckabhängigkeit der Inhibitorwirksamkeit von CO_2, H_2O und N_2 veranlaßt mehrere Autoren zu Zweifeln an einem rein physikalischen Eingriff in den Verbrennungsablauf /76, 86, 114, 115/. Der genaue Mechanismus ist ungeklärt, denkbar ist die Unterstützung der Radikal-Rekombination.

Das Konzept der Selbstinhibierung kann für brennstoffarme Flammen auf die Inhibierung durch Sauerstoff oder Luft ausgedehnt werden. Da Mechanismen wie die $HO_2^{\cdot}$-Reaktion keine Deutung dieses Effekts zulassen, wird ein physikalischer Prozeß unterstellt /86/.

Tabelle 2.1.6.-1 wird um weitere Stoffe ergänzt, die der Reihenuntersuchung von Lask /55/ entstammen.

Inhibitor	Flammensystem					
	n-Hexan-Luft	H_2-Luft	CH_4-Luft	C_2H_4-Luft	C_3H_8-Luft	C_3H_8-Luft
$Si(CH_3)_4$	3,9					
$SiCl_4$	10,5	3,5				
$(CH_3)_3PO_4$	23					
$POCl_3$	31	7,2				
PCl_3	39	4,5				
PBr_3	39					
SO_2	1,3					
SO_2Cl_2	4,52					
N_2	0,77	0,53/86/**	0,48			
CO_2	0,86					
H_2O	0		0,64	0,21	0,30	0,96
Ar		0,49/86/**				
O_2			0,78/86/*			
Luft			1,54/86/		5,78/86/	

*) CH_4-O_2 **) H_2-O_2

Tab. 2.1.6.-1: Inhibitor Indizes für verschiedene Inertgase und weitere anorganische Verbindungen /55/

2.1.7. Heterogene Inhibierung

Die in Pulver-Feuerlöschern verwendeten Alkalisalze sowie weitere, z.T. bereits in Kap. 2.1.4. angesprochene Metallverbindungen sind bekannte Beispiele für heterogen wirkende Inhibitoren. Eine verbreitete Theorie besagt, daß die Inhibitorwirkung auf einen Oberflächeneffekt zurückgeht, wobei die Oberfläche der Pulverteilchen, ähnlich wie die Wand eines Reaktionsgefäßes, kettenabbrechend wirkt /2/. Diese Vorstellung wird von der Beobachtung unterstützt, daß die Effektivität eines Pulvers direkt von der spezifischen Oberfläche abhängt. Hoffmann /116/ findet z.B. eine lineare Abhängigkeit des Quadrats der relativen Flammengeschwindigkeit von der spezifischen Oberfläche. Da in seiner Versuchsanordnung ein völliges Verdampfen der Pulverteilchen nicht möglich ist, schließt er auf einen rein heterogenen Mechanismus.

Andere Autoren schreiben die beobachtete Flammeninhibierung einem homogenen Reaktionsablauf zu /76, 82/. Alkalimetall-Salze verdampfen in der Flamme und setzen die wirksame Spezies frei. Wise und Rosser /117/ schlagen folgenden Radikaleinfang-Mechanismus vor, die reaktive Spezies ist dabei das Hydroxid

$$KOH + H^{\cdot} = H_2O + K^{\cdot}$$

$$K^{\cdot} + OH^{\cdot} + M = KOH + M$$

Die Wirksamkeit der Alkalimetalle nimmt in der Reihenfolge

$$Rb > K > Na > Li$$

ab. Interessant ist der Einfluß des Anions, bei dem sich die Reihung

Oxalat > Cyanat > Carbonat > Jodid > Bromid > Chlorid > Sulfat > Phosphat

ergibt. Es ist bemerkenswert, daß die wirksameren Verbindungen die

reagierenden Spezies leichter freisetzen können /82/.

Mitani und Niioka /118/ beschreiben den Eingriff der Pulverteilchen als einen aus vier konsekutiven Schritten bestehenden Mechanismus:

I Aufheizen der Teilchen
II Zersetzung
III Reaktionen, die die wirksame Spezies freisetzen
IV Inhibierungsreaktion

Jeder dieser Schritte hat eine eigene, charakteristische Zeitkonstante. Eine wirksame chemische Inhibierung kann nur stattfinden, wenn die Verweilzeit eines Teilchens in der Flamme größer ist als die Summe der Zeitkonstanten der vier Einzelschritte. Die kritische Mindestzeit beträgt nach Mitani und Niioka 0,5 ms bei 1800 K. Als langsamster Teilschritt wird der Schritt II angesehen. Das Eintreten der homogenen Inhibierung wird durch die plötzliche Auslöschung der Flamme bei zunehmender Verweilzeit experimentell beobachtet.

Die Frage, ob ein homogener oder heterogener Mechanismus ausschlaggebend ist, wird auch von Cook und Simmons /119/ berührt. Ihre Studie über den Einfluß von Bleitetraethyl auf die Struktur von Propan-Luft-Flammen interpretieren sie derart, daß sie für den Bereich des Motorklopfens einen feinen PbO-Nebel vorhersagen, für Temperaturen über 1100 K jedoch von der vollständigen Verdampfung des PbO ausgehen.

Einen Anhaltspunkt für ein Umschlagen von einem homogenen in einen weniger wirksamen heterogenen Mechanismus durch Kondensation von Metallteilchen liefern Beobachtungen von Bonne u.a. /31/, die besagen, daß die Wirkung von $Fe(CO)_5$ ab einem kritischen Konzentrationsmaß zurückgeht.

2.2. Promotoren

Betrachtet man katalytische Effekte in Flammen, so muß man zwischen der sogenannten "flammenimmanenten" und der durch dem System zugesetzte Stoffe hervorgerufenen Katalyse unterscheiden. Fristrom /2/ unterteilt den ersten Fall in die thermische Katalyse, die Katalyse durch Kettenverzweigung und die Katalyse durch Energieketten.

Ein bekanntes Beispiel für die Katalyse einer Flamme durch Zugabe von Spuren eines weiteren Gases stellt das System $CO\text{-}O_2\text{-}H_2$ dar. Ein Gemisch aus reinem CO und O_2 verhält sich ausgesprochen reaktionsträge und erreicht nur eine vergleichsweise geringe Flammengeschwindigkeit. Die Zugabe geringer Spuren Wasserstoff bewirkt einen Anstieg der Flammengeschwindigkeit, der sich zunächst als lineare, bei höheren Konzentrationen als reziproke Funktion der Wasserstoffkonzentration darstellen läßt. Es kommt dabei nicht darauf an, ob der zugesetzte Wasserstoff als Wasser, H_2 oder Kohlenwasserstoff vorliegt. Messungen der Flammengeschwindigkeit und Ansätze zu deren Beschreibung mit Mischungsregeln liegen in ausreichender Zahl vor, z.B. /120 - 122/. Modellierungsstudien und Sensitivitätsanalysen /123/ haben ergeben, daß die Bedeutung der Reaktionen

$$CO + O + M = CO_2 + M$$

$$CO + O_2 = CO_2 + O \ ,$$

die bei geringen H_2-Konzentrationen in $CO\text{-}O_2$-Flammen noch bis zu 30% des gebildeten CO_2 erzeugen, bei H_2-Gehalten zwischen 0,1 und 1% drastisch an Bedeutung verlieren. Zum wesentlichen Reaktionsschritt wird dann die Umsetzung

$$CO + OH^{\cdot} = CO_2 + H^{\cdot} \ ,$$

die auch in Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Systemen von entscheidender Bedeutung für die CO-Oxidation ist.

Da die in Kap. 1 gegebene Definition der Promotor-Eigenschaft eines Additivs sehr weit gefaßt ist, können grundsätzlich alle Stoffe, die eine Veränderung von sicherheitstechnischen Größen in der beschriebenen Weise bewirken, als Promotoren angesehen werden. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn ein Brenngas durch ein anderes Brenngas oder ein Oxidationsmittel durch ein anderes Oxidationsmittel ersetzt wird, das mit dem jeweiligen Reaktionspartner weitere Explosionsgrenzen oder höhere Flammengeschwindigkeiten aufweist, als der ursprüngliche Stoff, und die Auswirkung dieser Veränderung durch Mischungsregeln, wie z.B. der von Le Chatelier, beschreibbar ist. Ein typisch katalytischer Effekt, wie er im oben beschriebenen System $CO-O_2-H_2(H_2O)$ beobachtet werden kann, liegt dabei jedoch nicht vor. Beispiele sind in diesem Fall der Ersatz von Luft durch Stickstoffoxide oder Halogene (F_2, Cl_2) als Oxidationsmittel /11, 61/.

Promotoreffekte werden häufig in "unüblichen" Verbrennungssystemen angetroffen. So ist nach Burgoyne u.a. /124/ Brommethan ein guter Promotor für H_2-Cl_2-Flammen, eine Zugabe von 0,5 Vol% steigert die Flammengeschwindigkeit von 1,85 auf 2,30 m/s. Chlormethan ist fast ebenso wirksam, es folgen, in absteigender Reihenfolge der Effektivität, Methan und Acetylen. N-Butan, Isobutan, Ethan und Ethylen wirken im gleichen Flammensystem als Inhibitor. Eine Erklärung finden die Autoren in der Spaltung der R-Cl-(oder R-Br-) Bindung, die ein wirksames Radikal freisetzt. Diese Deutung ist jedoch nicht unumstritten /124/.

Egerton und Powling /19/ untersuchten die Substanzen Diethylperoxid, Ethylnitrat, Stickstoffdioxid, Ozon, Diethylether, Acetaldehyd, Ethanol und, zum Vergleich, Methyljodid auf evtl. vorhandene Promotoreigenschaften. Ziel ihrer Versuche war es, Verringerungen der unteren oder Erhöhungen der oberen Explosionsgrenze der Brenngase Wasserstoff, "Propagas" (vorwiegend C_3-Kohlenwasserstoffe), Methan und n-Butan festzustellen. Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß nur Ethylnitrat einen deutlich feststellbaren Promotoreffekt aufweist, und zwar an der jeweiligen obere Explosionsgrenze von n-Butan und "Propagas".

Die praktische Nutzung des Promotoreffektes durch Zumischung reaktiver Komponenten kann immer wieder im Bereich der Militärtechnologie oder in der Luft- und Raumfahrt beobachtet werden. So ergibt die Verwendung von flüssigem Sauerstoff oder Verbindungen, in denen Sauerstoff in hoher Konzentration vorliegt, wie H_2O_2, Nitromethan, Tetranitromethan, NO_2, Salpetersäure u.a. zusammen mit herkömmlichen Brennstoffen hochbrisante Mischungen, deren hohe Verbrennungs- oder Detonationsgeschwindigkeit für Raketenantriebe oder Bomben genutzt wurde und wird. Die Zerfallsfähigkeit einiger dieser Verbindungen, die häufig durch Katalysatoren (Salze) unterstützt wird, spielt in diesem Zusammenhang eine große Rolle, da die wirksamen Fragmente des Moleküls dadurch schnell freigesetzt werden. Auf der Brennstoffseite sind ferner monergolische Brennstoffe zu nennen, die wie Hydrazin oder Ethylenoxid in reinem Zustand explosionsfähig sind. Eine ausführliche Würdigung dieser flüssigen Explosivstoffe findet sich bei Urbanski /125/, einige Dreistoffgemische werden auch von Zabetakis /11/ beschrieben.

Auch das als Narkosegas verwendete N_2O fällt in die eben beschriebene Kategorie. Es ist in reiner Form bei hochenergetischer Zündung in der Gasphase explosibel /21/, ferner bildet es mit Kohlenwasserstoffen brennbare Gemische, die höhere Explosionsdrücke und höhere Flammentemperaturen erreichen, als vergleichbare Kohlenwasserstoff-Luft-Mischungen /126/. Auch dieser Effekt wurde bereits früher, bei Kampfflugzeugen des 2. Weltkriegs, eingesetzt, wobei durch Zugabe von N_2O eine kurzfristige Steigerung der Motorenleistung erreicht wurde /127/.

2.3. Zusammenfassung

Die Einengung und Unterdrückung von Explosionsgrenzen und die Herabsetzung der laminaren Flammengeschwindigkeit sind zwei wesentliche Erscheinungsformen der Flammenlöschung durch Inhibitoren. Beide Phänomene wurden in der Vergangenheit von verschiedenen Autoren ausführlich untersucht. Die Weiterentwicklung von Untersuchungsverfahren bringt es jedoch mit sich, daß manche dieser Meßergebnisse, die zum sicherheitstechnischen Standard gehören, heute kritisch gesehen oder revidiert werden müssen. Als kritische Grösse erweisen sich insbesondere die Umgebungsbedingungen und unter diesen die Zündenergie bei der Explosionsgrenzenbestimmung.

Trotz großer Fortschritte bei der Untersuchung der Mikrostruktur vorgemischter Flammen sind die Wirkungsmechanismen der Inhibierung noch nicht in letzter Konsequenz geklärt.

Inertgase, die unter allen Additiven die geringste Effektivität aufweisen, greifen über einen vorwiegend physikalischen Mechanismus, der auf Wärmeabfuhr in der Reaktionszone beruht, in die Flammenreaktion ein. Halogenierte Kohlenwasserstoffe, Halogenwasserstoffe und Halogene, insbesondere die brom- und jodhaltigen Verbindungen, die eine mittlere Wirksamkeit besitzen, vermögen den Einfang reaktiver, für die Kettenverzweigung von Kohlenwasserstoff- und Wasserstoffflammen wesentlicher Radikale durchzuführen. Der jeweilige Halogenwasserstoff, der als sekundärer Inhibitor auftritt, kann dabei über schnelle Reaktionsschritte immer wieder regeneriert werden. Halogenierte Inhibitoren wirken bevorzugt in frühen kälteren Zonen der Flamme. Die Katalyse von Rekombinationsreaktionen in der Nachverbrennungszone wird diskutiert. Die Inhibitor-Effektivität der Halogene nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. Reine Fluor-Kohlenwasserstoff-Verbindungen wirken, wegen ihrer hohen Stabilität, ausschließlich als Inertgase.

Metallverbindungen sowie die Verbindungen einiger Nichtmetalle, wie Schwefel und Phosphor, sind in Konzentrationen wirksam, die weit unter denen der Halone liegen. Im Gegensatz zu diesen sind

sie nicht in jedem Fall homogen mit dem Brennstoff oder der Verbrennungsluft mischbar, was der praktischen Anwendbarkeit Grenzen setzt. Bei Substanzen mit niedrigem Dampfdruck tritt die Überlagerung mit der weniger effektiven heterogenen Inhibierung auf. Es konnte gezeigt werden, daß zahlreiche Metalle die langsame Radikalrekombination in der Nachverbrennungszone der Flamme katalysieren.

Die technische Verwendung von Promotoren stützt sich weitgehend auf die Zumischung reaktiver Brenngase oder Oxidationsmittel zur Steigerung der Leistung des Verbrennungssystems. Die Zumischung von geringen Wasserstoffspuren zu CO-O_2 oder CO-Luft-Flammen ist ein Beispiel für einen echten katalytischen Effekt.

3. Theoretische Ansätze zur Beschreibung der Effekte bei der Beimischung von Additiven zu Flammen

3.1. Exakte Modellierung von Flammen

Die Entwicklung stark verbesserter Methoden zur Aufklärung der Reaktionsstruktur und der Kinetik von Einzelreaktionen in Flammen und die Verfügbarkeit von leistungsfähigen Großrechnern haben dazu geführt, daß einfachere Flammensysteme heute durch exakte Modellierungsansätze beschreibbar sind. Hierfür werden die Erhaltungssätze für Enthalpie und Masse aller Spezies, die ein steifes Differentialgleichungssystem bilden, mit Hilfe der Methode der finiten Differenzen gelöst. Begünstigt werden solche Berechnungsverfahren durch die Tatsache, daß, wie in Sensitivitätsanalysen gezeigt werden konnte, eine große Zahl der Einzelreaktionen nicht für die Berechnung benötigt wird und vernachlässigbar ist. So werden im System H_2-O_2 nur 30 der ursprünglich 80 Elementarreaktionen berücksichtigt. Die prinzipielle Ähnlichkeit der Verbrennungsreaktionen der n-Alkane zeigt sich darin, daß der Brennstoffabbau nach dem gleichen Muster zu $CH_3^{\cdot}$, $C_2H_5^{\cdot}$ und C_2H_4 erfolgt und die wesentlichen Reaktionsschritte die gleichen wie im H_2-O_2 sowie im CO-OH-Mechanismus sind. Eine sichere Berechnung ist heute für die Systeme H_2-O_2, H_2-O_2-N_2, CO-H_2-O_2, und für die Oxidation von C_1 und C_2-Kohlenwasserstoffen möglich.

Eine ausführliche Behandlung solcher Modellrechnungen soll an dieser Stelle unterbleiben, sie sind in den Arbeiten von Warnatz /93, 123, 128/ ausführlich beschrieben.

Als einziges Beispiel sei das System H_2-O_2-N_2 genannt, bei dem, wie in Abb. 3.1.-1 eindrucksvoll gezeigt wird, der Inertgaseinfluß bereits quantitativ befriedigend beschrieben wird.

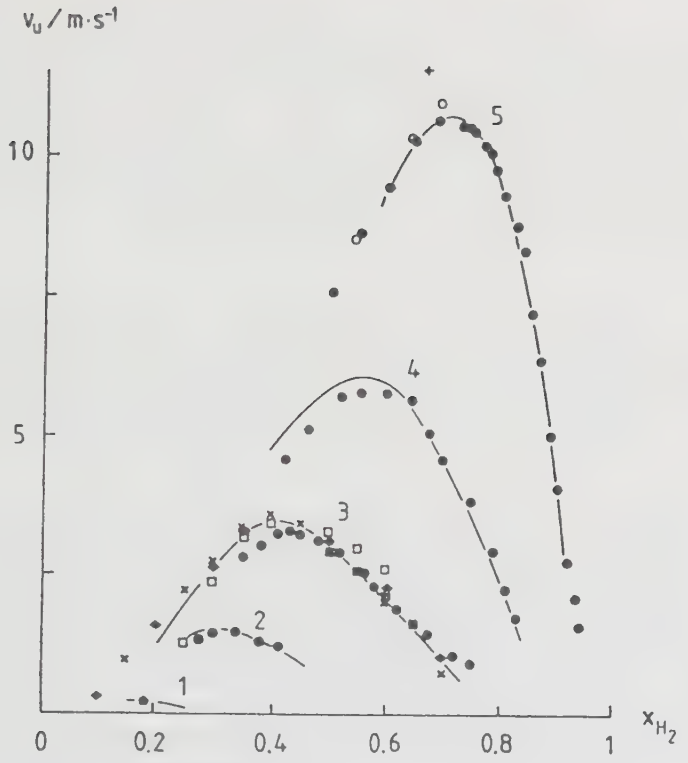


Abb. 3.1.-1: Freie Flammengeschwindigkeit im H_2-O_2-N_2-System (p = 1 bar, T_o = 298 K) als Funktion der Eingangskonzentration /93, 123/. Die Zahlen geben das Verhältnis O_2 /(O_2 + N_2) an: 1: 0,057; 2: 0,125; 3: 0,21 (H_2-Luft); 4: 0,40; 5: 1,0 (H_2-O_2). Linien: Berechnungen, Punkte: Meßergebnisse verschiedener Autoren

Die Berechnung von Flammengeschwindigkeiten oder Konzentrationsprofilen in inhibierten Flammen gestaltet sich schon daher schwieriger, als das Reaktionsschema der inhibitorfreien Flamme um ein aufwendiges Schema für die Inhibierungsreaktionen ergänzt werden muß. Da die kinetischen Parameter der Elementarreaktionen der Heteroatome nicht so gut experimentell abgesichert sind wie die der reinen Flammen und teilweise fehlerbehaftet und unvollständig

sind, führen derartige Modellrechnungen noch zu keinem voll befriedigenden Ergebnis. Ein weiterer Nachteil ist, daß, anders als im Fall der "reinen" Flammen, keine ausreichende Zahl an gut abgesicherte Meßergebnissen, sowohl für die laminare Flammengeschwindigkeit als auch für Konzentrationsprofile, existiert, und daher der quantitative Vergleich verschiedener Rechenverfahren oder die Anpassung von Modellparametern verhindert wird.

Aus den erwähnten Gründen müssen die Rechenergebnisse von Dixon-Lewis und Mitarbeitern als semi-quantitativ bezeichnet werden /96, 129, 130/. Immerhin konnten sie zeigen, daß die beobachtete Effektivität von HBr nur durch einen Mechanismus, der die Regeneration des Inhibitors und die Katalyse der Rekombination von reaktiven Radikalen einschließt, erklärt werden kann.

Ähnlich verhält es sich mit den Modellrechnungen von Galant und Appleton /131/. Sie verwendeten ein Reaktionsschema, bestehend aus 13 Reaktionen des H_2-O_2-Mechanismus und 5 Reaktionen, die HBr, Br_2 oder Br beinhalten. Die beobachteten Veränderungen einer inhibierten Flamme - Einengung der Hauptreaktionszone, "Überschwingen" der Temperatur, späteres Einsetzen der wärmeerzeugenden Reaktionen - konnten rechnerisch bestätigt werden. Es wurde festgestellt, daß thermische Diffusionseffekte zur Beschreibung des Zusammenspiels von Stofftransport und Reaktion bei der Berechnung berücksichtigt werden müssen. Der Vergleich mit Meßergebnissen unterbleibt aber auch hier.

Westbrook /132/ setzt in seiner Modellierungsstudie für Kohlenwasserstoff-Halogenwasserstoff (Halon)-Luft-Flammen zusätzlich zum zugrunde liegenden Mechanismus insgesamt 80 mögliche Elementarschritte der Inhibitormoleküle und ihrer Fragmente ein. Die wesentlichen Inhibierungsschritte verlaufen nach dem Rekombinationszyklus

$$H^{\cdot} + X_2 = HX + X^{\cdot} \quad (1)$$

$$H^{\cdot} + HX = H_2 + X^{\cdot} \quad (2)$$

$$X^{\cdot} + X^{\cdot} + M = X_2 + M \quad (3)$$

$$H^{\cdot} + X^{\cdot} + M = HX + M \quad (4)$$

im Falle von Halonen ergänzt durch

$$H^{\cdot} + RX = HX + R^{\cdot} \quad (5)$$

$$X^{\cdot} + RX = X_2 + R^{\cdot} \quad (6) \qquad (X=\text{Halogen})$$

Reaktion (2) befindet sich in der Nähe des Gleichgewichts, während Reaktion (1) weit außerhalb des Gleichgewichts liegt und sich nur in Vorwärtsrichtung bewegt.

Die von Westbrook für 1% Inhibitorzugabe zu stöchiometrischen CH_4-Luft, C_2H_4-Luft und CH_3OH-Luft-Gemischen berechneten Flammengeschwindigkeiten stimmen recht gut mit experimentellen Ergebnissen überein. Eine Schwäche der Modellierung besteht in der Tatsache, daß die im Fall der brennbaren Inhibitoren CH_3Br, CH_3Cl, CH_3J und C_2H_3Cl bei steigendem Inhibitorgehalt beobachtete Verlagerung der maximalen Flammengeschwindigkeit zu brennstoffärmeren Konzentrationen nicht zum Ausdruck kommt. Westbrook versucht auch die Explosionsgrenzen seiner Systeme nach der Regel zu approximieren, daß ab einer Flammengeschwindigkeit von 5 cm/s keine selbständige Flammenausbreitung mehr möglich ist. Aus dem eben erwähnten Grund findet er einen geschlossenen Kurvenzug zwischen oberer und unterer Explosionsgrenze bei Systemen, bei denen der brennbare Bereich eigentlich durch die Verbindungslinien der jeweiligen Reinstoff-Explosonsgrenzen gegeben ist. Seine Erklärung, die Explosionsgrenzen des Inhibitors stellten einen isolierten brennbaren Bereich bei der Brenngaskonzentration Null dar, entspricht nicht der Praxis. Daneben ist die Methode, die Explosionsgrenze durch Extrapolation von Flammengeschwindigkeitsdaten zu bestimmen, auch sehr ungenau.

3.2. Vereinfachtes Flammenmodell

Eine Methode, die bei der Inhibierung beobachteten Effekte quantitativ zu beschreiben, führten Fristrom und Sawyer /53/ mit dem experimentell ermittelten Effektivitätsparameter I_v ein. Dieser ist mit der Vorstellung einer in zwei Zonen aufgeteilten Flamme verbunden. Die erste, mit der Vorheizzone in Abb. 2.1.3.4.-1 vergleichbar, wird durch Rekombinationsreaktionen beherrscht. In der zweiten Zone werden Radikale gebildet, wobei die Verzweigungsreaktion

$$H^{\cdot} + O_2 = OH^{\cdot} + O^{\cdot} \qquad (1)$$

dominierend ist. Wegen der Verknüpfung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts mit der Sauerstoffkonzentration wird der Inhibitoranteil bei der Berechnung von I_v auf diese, und nicht auf die Brenngaskonzentration bezogen.

Der experimentelle Parameter $I_{v,exp}$ für halogenhaltige Inhibitoren wird als eine additive Funktion der atomaren Beiträge des Inhibitormoleküls angesehen.

$$I_{v,exp} = n_H \cdot I_H + n_C \cdot I_C + \Sigma\, n_X I_X \qquad (2)$$

Fristrom und Van Tiggelen /87/ ermittelten durch Regressionsrechnungen Durchschnittswerte für I_H, I_C und I_X für verschiedene Flammensysteme, die zur Berechnung von Inhibitor-Indizes verwendet werden können. Eine Tabelle mit diesen atomaren Beiträgen findet sich im Anhang (A 5). Die zugrundeliegenden Literaturwerte wurden den Arbeiten entnommen, die auch hier in früheren Kapiteln beschrieben werden.

Mit Hilfe eines sehr stark vereinfachten Flammenmodells, das hier nicht ganz ausführlich behandelt werden soll, verknüpfen Fristrom und Van Tiggelen den experimentellen Inhibitor-Index mit charakteristischen Größen der Flammenreaktion.

Für den Brennstofftransport und -verbrauch in Zone I, das ist der Bereich, in dem der Brennstoff abgebaut wird, kann eine Materialbilanz aufgestellt werden (Erklärung der Symbole in Kap. 8)

$$vF = P\, F_I S_I k_F d \qquad (3)\ .$$

Nimmt man ein lineares Profil für den Brennstoff an und vernachlässigt man den konvektiven Stofftransport gegenüber dem Transport durch Diffusion ($v_D >> v\Theta$; $v_D \approx 2D_F/d$), erhält man

$$F_I = (dvF)/(4D_F) \qquad (4)\ .$$

Als Radikalkonzentration in Zone I wird, Linearität vorausgesetzt,

$$S_I = S_{II}/2 \qquad (5)$$

angenommen. Mit Hilfe der Beziehung, daß das Produkt aus Strömungsgeschwindigkeit und Reaktionsschichtdicke konstant ist

$$v\ .\ d = c_v \qquad (6)\ ,$$

ergibt sich, daß das Quadrat der Flammengeschwindigkeit direkt proportional zur durchschnittlichen Radikalkonzentration in Zone II, das ist die Zone, in der Radikale nach Gleichung (1) erzeugt werden, ist.

Als dominierende, mit der Inhibierung verbundene Reaktion wird

$$H^{\cdot} + X^{\cdot} + M = HX + M^{*} \qquad (7)$$

angenommen. Über Reaktion (1) ist die Radikalkonzentration mit der Eingangs-Sauerstoffkonzentration verbunden. Die Materialbilanz ergibt sich durch den konvektiven Sauerstofftransport in die Zone II, der durch Rückdiffusion und Radikaleinfang in Zone I, konvektiven Transport an O_2 und Radikalen in Strömungsrichtung, Radikalrekombination und die oben beschriebene Dreierstoßreaktion aufge-

wogen wird. Mit Vernachlässigung des konvektiven Transports in Strömungsrichtung aus Zone II heraus und der Umformung $C_H = H/S$ ergibt sich

$$v(2O_2 - N_F F - N_{In} In) = d_{II} \; \Sigma \, k_{ij} C_i C_j S^2 M + \Sigma \, k_x C_H S X M_{II} \quad (8).$$

Der Sauerstoffverbrauch selbst ergibt sich aus

$$v(O_2 - \Theta O_2)_{II} = d_{II} \; (\vec{k}_{H+O2} - \overleftarrow{k}_{OH+O})_{II} \quad (9).$$

Berücksichtigt man, daß die Rückreaktion langsamer ist als die Verzweigung und in stöchiometrischen und fetten Flammen nur ein verschwindender Teil O_2 wieder ausgetragen wird ($v\Theta O_2 << vO_2$) können diese beiden Einflüsse in einer Konstanten zusammengefasst werden

$$vO_2 = d_{II} \; \vec{k} \; H_{II} \; C_{OX} \; O_2 \quad (10).$$

Dividiert man Gleichung (8) durch (10), so erhält man einen Ausdruck für die Radikalkonzentration

$$S_{II} = \left[\frac{k \; C_{OX} \; C_H}{M \Sigma k_{ij} C_i C_j} \right] \left[2 \; O_2 - N_F F - N_{In} . In - \frac{M \; \Sigma \; k_x X}{\vec{k} \; C_{OX}} \right] \quad (11).$$

Auch für die inhibierte Flamme ist die Flammengeschwindigkeit direkt proportional zu S_{II}. Um obigen Ausdruck mit dem experimentellen Inhibitor-Index zu verbinden, muß die Definitionsgleichung für I_v für die Annahme sehr kleiner Inhibitorkonzentrationen umgeformt werden zu

$$I_v = \tfrac{1}{2} \; (1 - v_{In}^2 / v^2) \; O_2 / In \quad (12).$$

Durch Einsetzen sowie weitere Umformungen und Vereinfachungen erhält man

$$I_v = \frac{N_{In} + (M^*/\vec{k}) \Sigma k_x n_x}{4 - 2 N_F F/O_2} \qquad (13)$$

Diese Gleichung besagt, daß sich der experimentelle Inhibitor-Index additiv aus dem Anteil, der für den Radikaleinfang verantwortlich ist, N_{In}, und einem Rekombinationsanteil zusammensetzt. Der Ausdruck

$$\frac{M^*}{\vec{k}} \Sigma k_x n_x$$

enthält das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_x der Dreierstoßreaktion (7) und $\vec{k}$ der Verzweigungsreaktion (1). Sehr hohe Inhibitorindizes können also nur dann verwirklicht werden, wenn der Inhibitor HX durch einen sehr schnellen Rekombinationsschritt regeneriert wird.

M^* ist die normalisierte Konzentration an möglichen Dreierstoßpartnern, n_x bezeichnet die Zahl der Atome der Spezies X pro Molekül.

N_{In} stellt die Zahl der ungepaarten Elektronen dar, die durch ein Inhibitormolekül desaktiviert werden können. N_{In} ergibt sich, ebenso wie I_v in Gleichung (2) additiv aus den atomaren Beiträgen. Der Halogenanteil setzt sich aus der Zahl der Atome n_x mal der Zahl der Spins, die von einem Substituenten desaktiviert werden können, zusammen. Diese Zahl beträgt für Halogene und Halogenwasserstoffe $N_x = 1$, für Halone beträgt sie 2, da das nach dem ersten Radikaleinfang-Schritt gebildete HX mit einem weiteren aktiven Radikal reagieren kann. Wegen der geringen Reaktivität von Fluorverbindungen ergibt sich jedoch für RF $N_x = 1$ und $N_x = 0$ für HF. Der C- und H-Anteil an N_{In} hängt von der Stöchiometrie der Flamme ab. Für stöchiometrische Zusammensetzung betragen N_C und N_H Null, bei steigendem Brenngasanteil nehmen sie zu.

Gleichung (13) kann für den Halogenanteil allein folgendermaßen geschrieben werden:

$$I_{v,x} = \frac{N_x + M^* \, k_x/\vec{k}}{4 - 2 \, N_F/O_2} \qquad (14)$$

Der Nenner des obigen Ausdrucks wird als Brennstoff-Konstante K_F bezeichnet, da er die Zahl der durch den Brennstoff selbst unwirksam gemachten Radikale N_F, also den Einfluß der Selbstinhibierung enthält. Ist der Brennstoff nicht selbstinhibierend, gilt als unterster Wert $K_F = 0{,}25$. Eine Möglichkeit, K_F abzuschätzen, besteht an der oberen Explosionsgrenze. Übliche Werte liegen zwischen 0,5 und 2.

Gelänge die zuverlässige Bestimmung von K_F und stünden Literaturwerte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Dreierstoßreaktion (7) zur Verfügung, könnte I_v aus bekannten Daten bestimmt werden. Da jedoch keine kinetischen Meßwerte für die Dreierstoßreaktionen vorliegen, beschränkten sich Fristrom und Van Tiggelen darauf, aus den experimentellen I_v-Werten und dem bekannten $\vec{k}$, die Größenordnung von k_x zu ermitteln ($K_F = 1$)

$$k_x = 4{,}9 \cdot 10^{14} \, (I_{v,x}/K_F - N_x) \exp(-8400/T_R).$$

Die Reaktionstemperatur wurde nach der Beziehung von Van Tiggelen

$$T_R = 300 + 0{,}75 \, (T_{ad} - 300)$$

berechnet. Mit Hilfe von Durchschnittswerten

$$(k_{Br},\ k_J = 3 \cdot 10^{-17}\ cm^6/(mol^2.s))$$

wurde dann ein allgemeiner Verlauf für die einzelnen Halogene gezeichnet (Abb. 3.2.-1). Dabei zeigt sich, daß der Inhibitor-Index für Br und J stark von der Temperatur abhängt. Chlor zeigt einen leichten, Fluor keinen Temperatureinfluß.

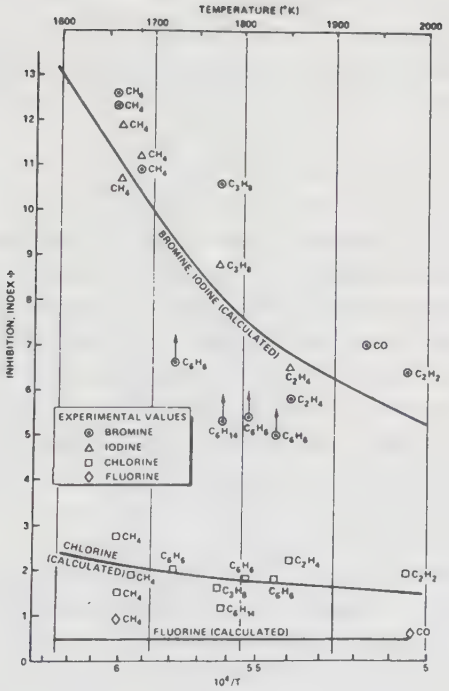


Abb. 3.2.-1: Berechnete und gemessene Inhibitor-Indizes halogenhaltiger Additive bei verschiedenen Brenngasen. Die Pfeile markieren eine Korrektur, die berücksichtigt, daß einige Experimente mit elementarem Brom gemacht wurden /87/.

4. Experimentelle Untersuchungen

4.1. Bestimmung von Explosionsgrenzen

4.1.1. Optische Bestimmung von Explosionsgrenzen in der Standard-Glasapparatur

4.1.1.1. Aufbau der Glasapparatur

Zur experimentellen Untersuchung der Dreistoffgemische wurde die einfache Glasapparatur aufgebaut, die vom Unterausschuß "Explosionsgrenzen-Standardisierung" des DECHEMA-Fachausschusses "Gas- und Flammenreaktionen" als Standard-Meßanordnung diskutiert wurde und die inzwischen als DIN 51649 verbindlich ist /135/. Es handelt sich um ein mehrwandiges, luftbeheiztes Zündgefäß, das nach Informationen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig gebaut, im Laufe der Zeit jedoch in einigen Einzelheiten modifiziert wurde.

Die Apparatur ist in Abb. 4.1.1.1.-1 dargestellt. Sie besteht aus drei ineinandergefügten Glasgeräten, wovon die beiden äußeren ausschließlich zur Beheizung und Thermostatisierung dienen. Das Reaktionsgefäß selbst ist ein zylindrisches Rohr mit 60 mm Innendurchmesser und einer Länge von ca. 400 mm. Der ursprüngliche konische Schliff, der das Zündrohr abschließt, wurde zur besseren Druckentlastung durch einen mit einfachen Zugfedern gehaltenen Planschliff ersetzt.

Das Reaktionsgefäß wird durch einen Aluminiumring im Zwischenraum zwischen dem Reaktionsgefäß und dem mittleren Rohr zentriert. Das mittlere Glasrohr liegt auf einer mit Teflon ausgekleideten Stütze aus Aluminium auf. Das innere Rohr ist mittels eines Gewindes mit dem äußeren Rohr verschraubt. Abgeschlossen und nochmals zentriert wird das Zündgefäß durch eine Messinghaube, die den Kreisring zwischen den beiden äußeren Rohren bedeckt. Alle Berührungspunkte von Metall und Glas wurden mit Teflon geschützt.

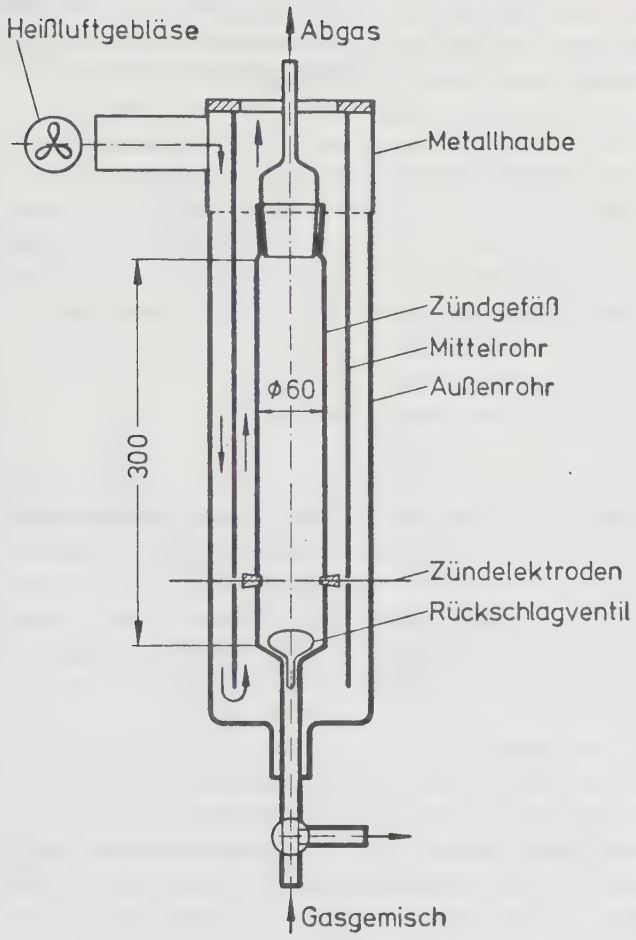


Abb. 4.1.1.1.-1: Standard-Glasapparatur zur Bestimmung von Explosionsgrenzen nach DIN 51 649.

Die beiden äußeren Rohre sind über die Messinghaube mit einem Heißluftgebläse (Typ "Hotwind", Fa. Leister, Solingen) verbunden. Die maximale Heizleistung beträgt 1850 W, schaltbar in fünf Stufen, mit zwei Heizwendeln zu 1050 und 800 W und zwei Kaltluftstufen. Wegen der Verwendung von Teflon beträgt die maximale Ar-

beitstemperatur 220°C. Die Heißlufttemperatur kann mit einem Regler (Fa. Leister) und über ein Pt-Widerstandsthermometer, das in die Messinghaube eingeschraubt ist, eingestellt werden.

Zur Zündung des Gemischs werden am Ende zugespitzte Wolfram-Schweißelektroden mit 3,2 mm Durchmesser verwendet. Diese sind in NS 10 Teflonkerne eingearbeitet, mit denen sie in die Kegelschliffe des Zündgefäßes eingesetzt werden können. Die Elektroden sind in den Schliffkernen verschiebbar, so daß sich der Elektrodenabstand einstellen läßt. Am Außenrohr sind die Elektroden mit einem Gewinde (Teflonkern) befestigt.

4.1.1.2. Gasmischung,- dosierung und -analyse

Das Gasgemisch wird dem Zündgefäß über ein magnetbetätigtes Drei-Wege-Ventil zugeführt. Das Gas strömt eine Zeitlang durch das innere Rohr, wobei dessen zehnfaches Volumen zur Verdrängung des ursprünglich im Reaktionsgefäß befindlichen Gases als ausreichend angesehen wird. Ist das Reaktionsgefäß ausreichend gespült, so wird der Gasstrom statt in das Gefäß in den Abzug geleitet. Das nun im Rohr befindliche Prüfgemisch wird gezündet.

Ein Fließbild der Gesamtanlage zeigt Abb. 4.1.1.2.-1. Bei der Gasdosierung kam die dynamische Methode zum Einsatz, bei der Brenngas, Additiv und Luft über Durchfluß-Meßstrecken dosiert wurden. Es handelt sich dabei um thermische Massendurchflußmesser der Fa. Brooks, die auch bei den Messungen der Flammengeschwindigkeit verwendet wurden.

Das Additiv Methylbromid wurde über eine Gasmischpumpe zudosiert, da der Dampfdruck von CH_3Br bei Raumtemperatur nicht als Vordruck für eine Brooks-Strecke ausreicht. Die flüssigen Additive wurden über Sättiger oder mittels Dosierpumpe und Verdampfer zugeführt. Da die Dampfdruckkurve der meisten Additive bekannt war, z.B. aus /136/, wurde in den meisten Fällen die Sättigungsmethode praktiziert, wobei im Laufe der Zeit verschiedene Versionen dieser Methode verwendet wurden. Als gut handhabbar erwies sich die Über-

sättigung eines Teilstroms der geförderten Luft und die anschließende Kondensation in zwei hinereinandergeschalteten Waschflaschen. Zur Bewältigung höherer Gasvolumina wurde eine 40 cm lange, thermostatisierte Füllkörpersäule eingesetzt.

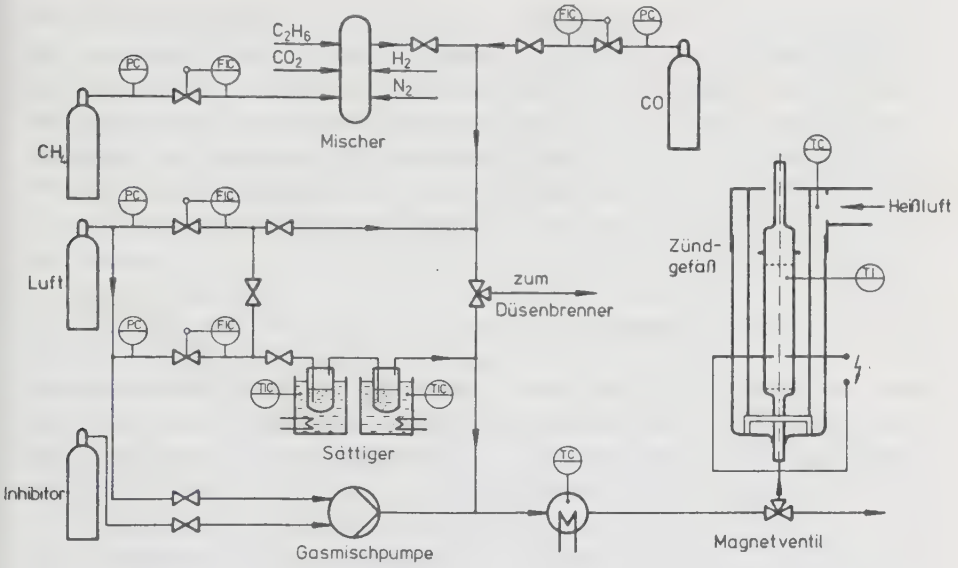


Abb. 4.1.1.2.-1: Fließbild der Apparatur

Die Durchfluß-Meßstrecken wurden vor jeder Versuchsreihe mit Hilfe eines Volumeters kalibriert. Die Sollwerte der einzelnen Regler wurden anhand der dabei ermittelten Eichkurven errechnet. Im Laufe einer Versuchsreihe änderten die Regler ihre Kennlinie nicht, so daß diese Art der Gasdosierung hinreichend exakte Gasmischungen zuläßt. Da die DIN 51649 eine gelegentliche Kontrolle des Gasgemischs vorsieht, wurden die Prüfgemische, vor allem die Zündgrenzgemische, von Zeit zu Zeit analysiert.

Zum Einsatz kamen hierbei zwei Methoden: Mit Hilfe eines Laborinterferometers (Fa. Jenaoptik) wurden Methan-Luft-Zweistoffgemische untersucht, die sich bei der Untersuchung der Explosionsgrenzen

des reinen Methans bzw. bei der Untersuchung von CH_4-CH_3Br-Luft dann ergaben, wenn der CH_3Br-Anteil der Gasmischpumpe durch die gleiche Menge Luft ersetzt wurde. Der Brenngasgehalt der Mischungen konnte dabei sehr genau bestimmt werden.

Der Brenngas- und Additivgehalt in den Dreistoffmischungen wurde schließlich mit Hilfe eines Spektralphotometers (Fa. Beckmann) bestimmt. Zur Auswertung wurden Absorptionsbanden der beteiligten Gase herangezogen, die sich nicht überlagerten. Die jeweiligen Volumenanteile wurden mit Hilfe von vorher angefertigten Eichkurven ermittelt. Die Abweichungen von den eingestellten Brenngas- und Additivanteilen lagen dabei immer unter 0,05 Vol% (absolut).

4.1.1.3. Funkenerzeugung

Eine besondere Rolle bei der Ermittlung von Explosionsgrenzen kommt der Art der Zündung der Gasgemische zu. Das Glasgefäß wurde daher im Laufe der Untersuchung mit den beiden Versionen der elektrischen Funkenzündung ausgestattet.

In der Regel wurde ein ähnliches Gerät wie das vom DECHEMA-Fachausschuß empfohlene Induktionsfunkengerät verwendet. Es handelt sich um einen Zündtransformator mit einer Spannung von 10 kV und einem Kurzschlußstrom von 25 mA. Das Gerät ist ein Eigenbau der Zentralen Elektronikwerkstatt der Universität Erlangen-Nürnberg. Die Elektroden sind über abgeschirmte Koaxialkabel an den Hochspannungsausgangs des Trafos angeschlossen. Dieser wird mittels eines Zeitgebers an das Netz geschaltet. Der Zeitgeber war zunächst auf 0,5 s und längere Zündzeiten eingestellt, später wurde das Gerät umgebaut und es konnten stufenlos Zeiten zwischen 0,1 und 0,5 s eingestellt werden. Im Anhang befindet sich ein Schaltplan des Zündfunkengeräts. Wegen immer wieder auftretender Störungen des Steuerteils durch den Hochspannungsgenerator wurde es notwendig, Steuerung und Leistungsteil räumlich zu trennen. Der Zündtrafo wurde dabei in der Nähe des Reaktionsgefäßes aufgestellt. Die Überarbeitung der Funkenerzeugung erfolgte in der Elektronik-

werkstatt des Instituts für Technische Chemie.

Im Laufe der Untersuchung ergab sich die Notwendigkeit, den Einfluß der Zündenergie auf die Lage der Explosionsgrenzen von Dreistoffgemischen zu untersuchen.

Um hier signifikante Unterschiede herauszuarbeiten, benötigt man die Variation der Zündenergie über mindestens 2 - 3 Zehnerpotenzen. Das oben beschriebene Zündgerät kann dies nicht leisten. Bei Verwendung eines Zündtrafos ist die Veränderung der Zündenergie nur über die Verlängerung oder Verkürzung der Zündzeit möglich. Steigert man die Dauer des Funkenüberschlags jedoch zu sehr, so ist die Flammenausbreitung sehr stark von durch die Zündung selbst hervorgerufenen Diffusions- und Konvektionseffekten beeinflußt. Für eine quantitative Auswertung nachteilig kommt hinzu, daß der bei der Zündung effektiv freiwerdende Energiebetrag im Falle des Induktionsfunkens nicht genau angegeben werden kann.

Anders als bei der kapazitiven Funkenerzeugung kann im Falle des Zündtrafos keine Strom- und Spannungsmessung an den Zündelektroden zur Bestimmung der freiwerdenden Funkenenergie eingesetzt werden. Zwar wird bei der kapazitiven Funkenerzeugung auch nur ein Bruchteil der in der Kondensatorbatterie gespeicherten Energie umgesetzt /137/, diese Verluste gehen jedoch nur als Proportionalitätsfaktor in die prinzipielle Abhängigkeit der Explosionsgrenzen von der Zündenergie ein.

Die Energie des auf induktivem Weg erzeugten Zündfunkens kann lediglich zwischen zwei Extremwerten eingegrenzt werden. Den oberen Grenzwert stellt die nach der Beziehung

$$E = U \cdot I \cdot \Delta t = 10\,000\ V \cdot 0{,}025\ A \cdot 0{,}5\ s$$

zu 125 Ws errechneten Bruttoenergie dar. Ein Minimalwert konnte mit Hilfe eines thermischen Verfahrens, dem die isobare Ausdehnung des Meßvolumens, in dem die Zündung stattfindet, zugrunde liegt, abgeschätzt werden. Nach mehreren Versuchen bei kürzeren Zündzei-

ten wurde für die hauptsächlich benutzte Schaltzeit von 0,5 s eine freiwerdende thermische Energie von 3,3 J extrapoliert. Die tatsächliche Zündenergie dürfte zwischen diesen beiden Extremen liegen.

Für Untersuchungen, bei denen mit variabler Zündenergie gearbeitet wird, eignen sich v.a. Kondensatorfunkengeräte. Ein solches Gerät, wie es auf einen Vorschlag der Bundesanstalt für Materialprüfung zurückgeht, wurde bereits von Christner /20/ benutzt. Es besteht im Prinzip aus einer Kondensatorbatterie mit veränderbarer Kapazität, der Hochspannungsquelle, die die Kondensatoren auf die Ladespannung U_L auflädt und einer Zündspule zur Erzeugung eines Hilfsfunkens. Die Ladespannung liegt zwischen den beiden Hauptelektroden, zwei stumpfen, zylindrischen Metallstäben, die sich im Abstand von 2,5 mm gegenüberstehen, an. Die Zündung wird durch den Hilfsfunken, der den Raum zwischen den Hauptelektroden ionisiert, und dessen Energie vernachlässigt werden kann, ausgelöst. Der Kondensator wird in einer Zeit unter 1 ms entladen, wobei die aufgebrachte Brutto-Energie über die Beziehung

$$E = 1/2 \cdot C \cdot U^2 ,$$

bei Messung der nach der Zündung verbleibenden Restspannung genauer nach der Formel

$$E = 1/2 \cdot C \cdot (U_1^2 - U_2^2)$$

berechnet werden kann.

Um die Vorteile der Standard-Glasappartur, die vor allem wegen der gut handhabbaren Gasdosierung eine im Vergleich zu anderen Zündgeräten schnellere Versuchsfolge erlaubt, mit den Erfordernissen der alternativen Funkenerzeugung zu kombinieren, war es nötig, das Glasgefäß mit einer aus drei Elektroden bestehenden Funkenstrecke auszustatten. Diese Umrüstung wurde zunächst nur für das innere Glasrohr, später auch für den Heizmantel vorgenommen, wobei es sich als äußerst schwierig erwies, die Elektroden so durch die

drei Glasrohre zu führen, daß sich die drei Elektroden genau rechtwinklig gegenüberstanden. Diese Probleme sind verständlich, da Glas als Werkstoff schwerer zu behandeln ist,als z.B. Metall.

Auch das Kondensator-Zündfunkengerät, es handelt sich um einen bereits am Institut vorhandenen Eigenbau der Elektronikwerkstatt, mußte vor dem Gebrauch umgebaut werden. Hier wurde die ursprünglich eingebaute Spannungsversorgung durch ein externes Hochspannungs-Netzgerät (Fa. Heinzinger) ersetzt. Das Gerät erlaubt damit Spannungen bis 3000 V, diese kann an insgesamt 12 Kondensatoren zwischen 0,05 und 6µF, zusammen 42,6µF, angelegt werden und ermöglicht dadurch theoretische Zündenergien zwischen ca. 0,001 und ca. 200 J. In der Praxis haben sich Werte zwischen 0,05 und 100 J realisieren lassen. Mit Hilfe des eingebauten Voltmeters wurde regelmäßig nur die Ladespannung kontrolliert, die nach der Zündung verbleibende Restspannung wurde nur in einigen Fällen gemessen. Hierbei ergab sich, daß die Restenergie im Durchschnitt 10% der aufgebrachten Bruttoenergie betrug.

4.1.1.4. Flammenbeobachtung und Zündkriterium

Die Explosionsgrenze eines Zwei- oder Mehrstoffgemisches gilt dann als erreicht, wenn gerade keine Flammenreaktion mehr auftritt. Will man diese Definition zur Anwendung bringen, so muß man zunächst klären, welche Erscheinungen, die bei der Zündung eines explosiblen Gasgemischs auftreten, noch als Explosion zu werten sind und welche nicht. Je nach Versuchsaufbau bedient man sich dabei einer oder mehrerer Arten der Flammenbeobachtung, die zur Entwicklung von sogenannten Zündkriterien führen können.

1. Optische Beobachtung
2. Temperaturmessung
3. Druckmessung

Die Vor- und Nachteile der genannten Methoden wurden bereits in den Arbeiten von Christner /20/ und Müller /137/ eingehend diskutiert, weshalb hier nur erwähnt sei, daß die beiden letzten Metho-

den zur Entwicklung von sogenannten Druck- bzw. Temperaturschwellenkriterien oder auch für ein Drucktangentenkriterium herangezogen werden.

Die Benutzung der optischen Beobachtung zur Ableitung eines Zündkriteriums erfordert ihrerseits wieder eine genaue Definition, welche Flammenerscheinung als Explosion zu werten ist. Da bei einer Reihe von Brenngasen im Bereich der Explosionsgrenze Teilverbrennungen auftreten und die Flammenbeobachtung bei manchen Gasen, zu denen auch CH_4 gehört, wegen der sehr geringen Leuchtkraft der Flammen ausgesprochen erschwert ist, ergibt sich bei Anwendung der in DIN 51649 empfohlenen Vorschrift ein gewisser "Unschärfebereich", in dem die Explosionsgrenze nicht genau bestimmt werden kann und das Meßergebnis stark vom subjektiven Empfinden des Betrachters abhängt.

Nach dem oben erwähnten Verfahren ist eine Zündung als Explosion zu werten, wenn die Flamme von den Elektroden abhebt. Es ist jedoch nicht nötig, daß sich die Flamme durch das gesamte Gefäß ausbreitet, was auch ein Kriterium darstellen würde. Um ein Gefühl für diese Art der Flammenbeobachtung zu bekommen, wurde eine Versuchsreihe, bei völliger Dunkelheit, an der unteren Explosionsgrenze von Methan getätigt. Hierbei wurde beobachtet, daß bereits bei einer Konzentration von 4,2 Vol% CH_4 gelegentlich, bei 4,3 Vol% häufig eine Flamme entstand, die zwar wegen der langen Zünddauer (in der Regel 0,5 s) und der daraus resultierenden Tatsache, daß von unten unverbranntes Gas nachströmte, noch Verbindung mit den Zündelektronen hatte, in ihrer Ausdehnung jedoch schon deutlich über das Ausmaß des Zündfunkens hinausreichte und auch mitunter die Behälterwände erreichte. Bei 4,4 Vol% erfüllte die Flamme das Zündrohr schon etwa bis zur Mitte, bei 4,5 Vol% konnte die erste "Durchzündung" mit hörbarer Geräuschentwicklung und dem Niederschlag von Wassertröpfchen an der Behälterwand beobachtet werden. Eine ähnliche Beobachtungsreihe mit etwas höheren Grenzwerten findet sich bei Kalkert /138/. Die Beobachtung an der oberen Explosionsgrenze erfolgte analog, begünstigt durch die größere Leuchtkraft der Flamme. Insgesamt muß jedoch gesagt werden, daß

das optische Verfahren auf die Dauer sehr anstrengend und für die Augen ermüdend ist.

Als weiterhin nachteilig für Reihenuntersuchungen erwies sich die Tatsache, daß sich das Labor, in dem die Apparatur aufgestellt ist, nicht ausreichend verdunkeln läßt. Es wurde zwar versucht, den Abzug, in dem das Zündrohr steht, durch Bekleben mit Karton teilweise zu verdunkeln, dann jedoch störten Lichtreflexe an der Sicherheitsscheibe die Beobachtung immer noch. Es wurde daher ein Thermoelement (0,5 mm, Fa. Philips) in das Zündgefäß eingeführt, um zusätzlich zur optischen Beobachtung ein Temperaturkriterium zu entwickeln. Wegen der Trägheit von Thermoelementen und der Tatsache, daß die Positionierung des Temperaturfühlers nicht immer reproduzierbar vorgenommen werden konnte, mußte die Temperaturschwelle für jede Versuchsreihe erneut mit der optischen Beobachtung abgeglichen werden.

Als weitere Möglichkeit, die Beobachtung der Flammen zu erleichtern, bot sich das von Hofmann /32/ zur Flammentemperaturmessung aufgebaute Thermographiemeßsystem an. Mit seiner Hilfe kann die von heißen Gasen ausgehende Wärmestrahlung als SW-Bild sichtbar gemacht, oder auch mit der Markierung sogenannter Äquidensiten, das sind Flächen gleicher Strahlungsdichte, farbig codiert werden. Das IR-System wurde nicht zur quantitativen Messung von Flammentemperaturen eingesetzt, da hierzu die optischen und geometrischen Eigenschaften des Zündgefäßes zu berücksichtigen gewesen wären. Die Kamera wurde in dem fast vollständig verdunkelten Abzug in einiger Entfernung vom Zündgefäß aufgestellt. Das Verhalten der Flamme konnte am Monitor sehr gut beobachtet werden. Bezüglich des Zündkriteriums wurde genauso verfahren wie bei der rein visuellen Methode.

Wurde das Kondensatorgerät zur Funkenerzeugung eingesetzt, ergaben sich bis zu Zündenergien von 1 J keine Probleme mit der Flammenbeobachtung, da die Zündung sehr scharf erfolgte. Bei 20 J, wo die erwähnten Teilverbrennungen auftreten, wurde ähnlich vorgegangen wie beim Induktionsfunken.

4.1.1.5. Durchführung der Versuche

Die meisten Einzelheiten der experimentellen Vorgehensweise wurden bereits in den vorhergehenden Kapiteln besprochen. Ein wichtiger Umstand bei der Festlegung der Explosionsgrenzen war die fünfmalige Wiederholung der Zündung des gefundenen Grenzgemischs. Konnte dabei keine Explosion mehr ausgelöst werden, galt die Zusammensetzung als Explosionsgrenze. Bei Gemischen, die weniger als 10% Brennstoff enthielten, wurde in 0,1%-, bei Brenngasgehalten über 10% in 0,2%-Schritten aus dem Explosionsbereich herausgegangen. Das Glasgefäß wurde vorzugsweise nur am Rand des Explosionsgebiets betrieben. Beginnend mit der Messung der aus der Literatur größenordnungsmäßig bekannten Explosionsgrenzen reiner Brennstoffe wurde der Additivgehalt schrittweise erhöht, wobei jeweils ein festes Niveau eingestellt, und der Brenngasanteil in der beschriebenen Weise variiert wurde. Um die genaue Lage des Maximums der Grenzkurve, in dem obere und untere Explosionsgrenze zusammenfallen, zu ermitteln, wurde dort in einigen Fällen auch bei konstanter Brenngaskonzentration der Inhibitorgehalt verändert.

Bromhaltige Inhibitoren erleichtern mit ihrer gelben Flammenfärbung die Beobachtungen im Zündgefäß. Die bei der Zersetzung der fluorhaltigen Additive entstehende Flußsäure ätzte und trübte das innere Glasrohr, weshalb es von Zeit zu Zeit ausgetauscht werden mußte. Die dünnen Mantelthermoelemente, die zur Temperaturmessung in das innere Rohr geführt worden waren, wurden ebenfalls stark angegriffen. Die Elektroden bewährten sich sehr gut, eine geringfügige Verzunderung, die gelegentlich entfernt wurde, änderte nichts an der Lage der Explosionsgrenzen. Der Zündfunkenüberschlag erfolgte bei beiden Versionen der Zündung gleichmäßig und reproduzierbar. Eine Ausnahme bildet die Verwendung des Additivs SF_6, wo bei Inhibitorkonzentrationen über 12 Vol% kein Zündfunke mehr ausgelöst werden konnte.

4.1.2. Messungen im Explosionsautoklaven

Am Institut für Technische Chemie steht eine von Müller /137/ konzipierte Versuchsapparatur zur Verfügung, die die Bestimmung von Explosionsgrenzen von Brenngas-Luft-Gemischen bei Anfangsdrücken von 0 bar bis 50 bar und Anfangstemperaturen von Raumtemperatur bis ca. 400°C ermöglicht. Die bereitgestellte kapazitive Funkenenergie ist zwischen 0,001 J und 800 J variierbar. Das Zündgefäß ist mit den gängigen Verfahren zur Temperatur- und Druckmessung (Thermoelemente und piezoresistiver sowie DMS-Druckaufnehmer) ausgestattet. Die Meßdaten können mit einem Lichtstrahlschreiber (Fa. Hartmann & Braun) aufgezeichnet werden. Bis auf die Gemischaufbereitung ist der Versuchsablauf weitgehend automatisiert.

Kernstück der Apparatur ist ein Kugelautoklav (Fa. Hofer, Mülheim), dessen Durchmesser 225 mm beträgt. Aus Sicherheitsgründen sind das Zündgefäß, der Vormischbehälter und der Hochspannungsteil der Zündanlage in einem Hochdruckbunker untergebracht.

Die Zubereitung der Gasgemische erfolgt nach der Partialdruckmethode in einem Vormischbehälter (Fa. Haage, Mülheim). Zur Druckmessung wurde dabei ein Digitalmanometer (Fa. Wallace & Tiernan, Günzburg) verwendet. Der 10 l-Vormischbehälter ist mit einem stopfbuchslosen Magnethubmischer zum Homogenisieren der Gemische ausgestattet. Vormischbehälter und Zündautoklav wurden vor den Versuchen auf Dichtigkeit überprüft. Eine eigene Analyse der Gemische wurde nicht durchgeführt.

Der Zündautoklav wurde deshalb zur Untersuchung des Dreistoffgemisches CH_4-N_2O-Luft eingesetzt, da die erwarteten Explosionsenddrücke und Druckanstiegsgeschwindigkeiten so groß waren, daß ihnen das Glasgefäß nicht mehr standgehalten hätte.

N_2O zählt zu den Substanzen, die bei Aufbringung entsprechender Zündenergien auch in reiner Form (100% N_2O) explodieren können, da die Substanz zum Selbstzerfall neigt /21/. In Verbindung mit Kohlenwasserstoffen verstärkt sich die Reaktionsheftigkeit noch, wie

in einer früheren Versuchsreihe am Institut für Technische Chemie gezeigt wurde /126/.

Bei den Versuchen an dem genannten Systen wurde Methan und N_2O mit jeweils 99,5% Reinheit und in Flaschen abgedrückte Preßluft (Fa. Linde) verwendet. Das Additiv wurde dabei an den Anschluß der Gasversorgung der Apparatur angeschlossen, der ursprünglich für flüssige Brennstoffe vorgesehen war, jedoch auch mit einem handbetätigten Dosierventil ausgestattet ist. Die nach der Partialdruckmethode hergestellten Gemische wurden nach dem Homogenisieren in den vorher evakuierten Zündbehälter überführt. Durch Start des automatischen Versuchsprogramms wurden die Zündung und die Meßvorgänge ausgelöst. Ein Gasgemisch wurde erst dann als Grenzgemisch angesehen, wenn nach fünfmaliger Wiederholung des Versuchs keine Zündung mehr erfolgte. Zu diesem Zweck wurde von jedem Gemisch ein für fünf bis sechs Versuche ausreichender Vorrat hergestellt. Die Schrittweite, mit der die CH_4-Gehalte der Mischungen variiert wurden, betrug 0,1 Vol% an der unteren, 0,2 Vol% an der oberen Explosionsgrenze. An einigen Versuchspunkten wurden mit neu zubereiteten Gemischen Kontrollversuche durchgeführt, diese brachten jedoch keine Änderung des Ergebnisses.

Die Versuche fanden bei 1 bar und 18°C statt, die Zündenergie betrug 1 J. Zur Ermittlung der maximalen Explosionsdrücke und Druckanstiegsgeschwindigkeiten wurden einige, in der Nähe der Explosionsgrenzen liegende Gemische mit einer Funkenenergie von 100 J gezündet.

4.2. Bestimmung von Flammenfrontgeschwindigkeiten

Zur Messung der Brenngeschwindigkeit laminarer vorgemischter Flammen stand eine von Schmidt /25/ aufgebaute Düsenbrennerapparatur zur Verfügung. Abb. 4.2.-1 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsanlage.

Die Gasdosierung erfolgt über die bereits bei der Beschreibung der Standard-Glasapparatur erwähnten Durchfluß-Meß- und Regelstrecken (Fa. Brooks). Die jeweiligen Sollwerte errechnen sich aus der gewünschten Zusammensetzung des Brenngas-Luft-Gemisches und aus dem Gesamt-Volumenstrom, der wiederum abhängig ist vom Querschnitt des Düsenbrenners, dem vorgegebenen Öffnungswinkel des Primärverbrennungskegels und der voraussichtlichen Flammengeschwindigkeit.

Die einzelnen Gasströme werden gemischt, in einer Rohrschlage auf die gewünschte Vorwärmtemperatur gebracht und in den Düsenbrenner geleitet. Der Brenner selbst ist bis zur Brennerspitze von einem Lufthermostaten umgeben und kann mit Hilfe eines Heißluftgebläses auf die gewünschte Arbeitstemperatur gebracht werden. Bei dem Brenner handelt es sich um eine vereinfachte Konstruktion nach Lindow /24/. Die doppelt gekrümmte Düse erzeugt gleiche Geschwindigkeiten über dem Austrittsquerschnitt unter Beibehaltung der Laminarität. Da die Regelbereiche der Durchflußmesser für die verschieden hohen Flammengeschwindigkeiten nicht ausreichten, wurden Brenner mit unterschiedlichen Austrittsquerschnitten verwendet. Von vier zur Verfügung stehenden Größen kamen zwei Brenner mit 6,25 und 12 mm-Düsen zum Einsatz.

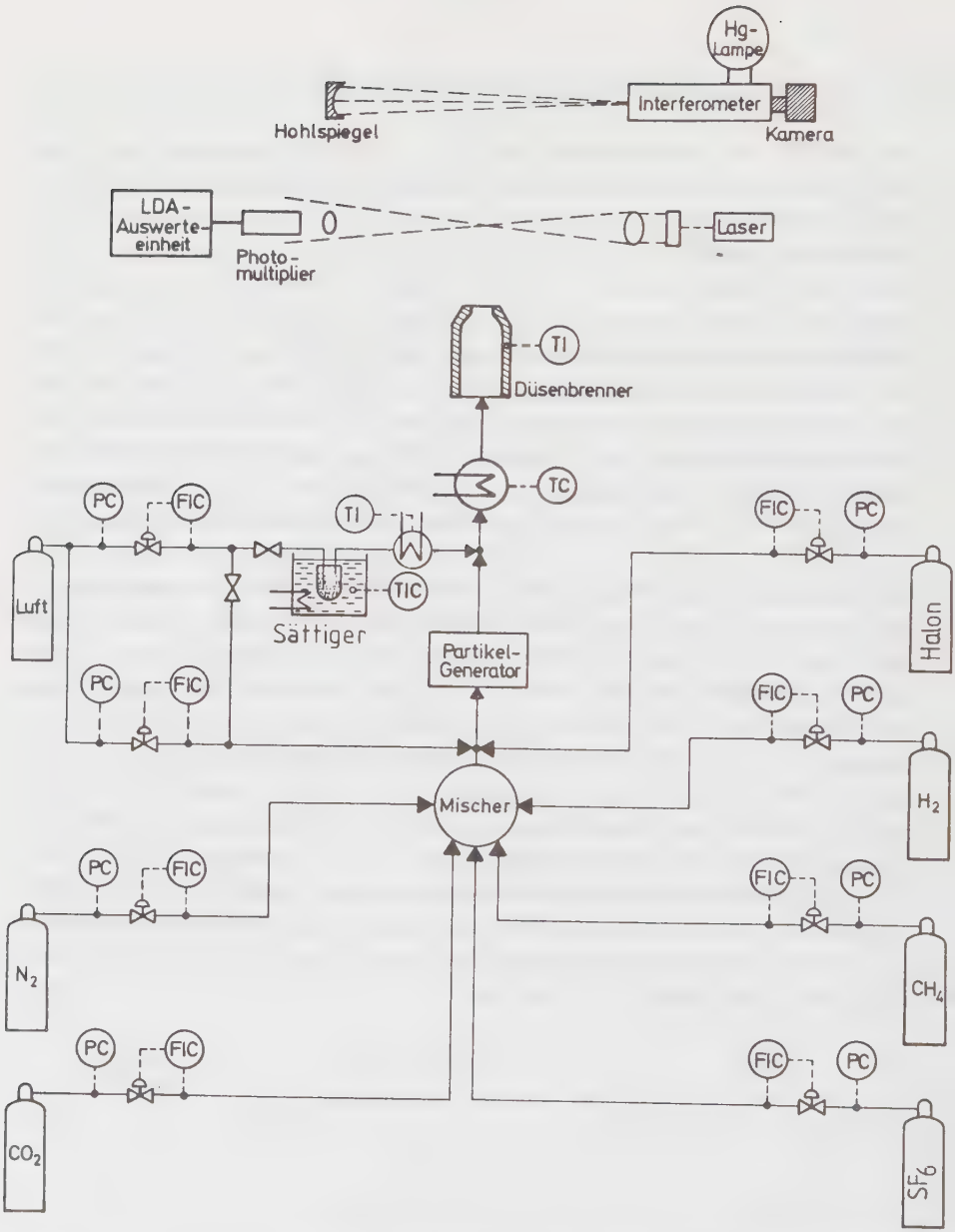


Abb. 4.2.-1: Versuchsanlage zur Messung von Flammenfrontgeschwindigkeiten

Die Versuchsanlage verfügt über eine schlierenoptische Einheit, bestehend aus einem Differentialinterferometer, einer Quecksilberdampflampe und einem Hohlspiegel, mit der der Öffnungswinkel des Primärverbrennungskegels gemessen wird. Abb. 4.2.-2 zeigt das Schlierenbild einer Flamme, die 13% CH_4 und 20% N_2O enthält (Rest Luft), Abb. 4.2.-3 das der Flammenfrontgeschwindigkeitsmessung zugrunde liegende Prinzip. Die Geschwindigkeit der stationär brennenden, kegelförmigen Flamme errechnet sich nach der Formel

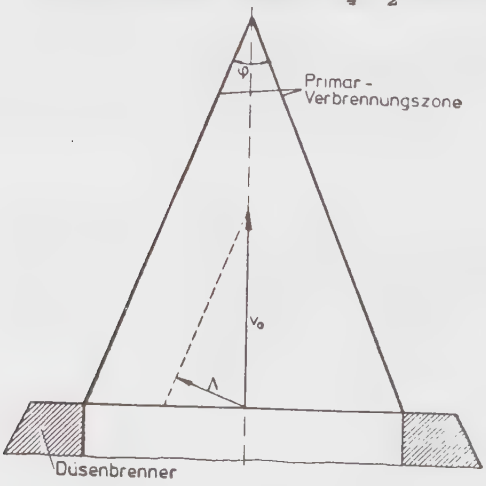
$$\Lambda = v_o \sin \varphi/2 \ .$$

Neben der Messung des Kegelöffnungswinkels ist also noch die Kenntnis der Ausströmgeschwindigkeit des Frischgases v_o nötig.

Diese wird, ebenfalls am Brenneraustritt, mit Hilfe der Laser-Doppler-Anemometrie bestimmt, einem Meßverfahren, das die Zugabe feinster Partikel in den Gasstrom notwendig macht. Der trockene Gasstrom wird deshalb vor Eintritt in den Brenner durch einen Partikelgenerator (Fa. OEI, Karlsruhe) geleitet und mit TiO_2-Partikeln beladen. Das Auswertegerät der LDA-Einheit (Fa. DISA), ein sogenannter "Tracker", rechnet die empfangene Dopplerfrequenz direkt in die Ausströmgeschwindigkeit des Frischgases um, das mit der Partikelgeschwindigkeit in vertikaler Richtung identisch ist und zeigt den aus mehreren Einzelmessungen errechneten Mittelwert direkt digital in m/s an.

Um zu gut auswertbaren Fotographien der Schlierenbilder zu gelangen, ist die Kenntnis eines Anhaltswertes (Literatur- oder Schätzwert) für die Flammengeschwindigkeit nötig, da die Frischgasgeschwindigkeit in einem bestimmten Arbeitsbereich eingestellt werden muß.

Abb. 4.2.-2: Schlierenbild einer CH_4-N_2O-Luft-Flamme



$$\Lambda = v_o \times \sin\varphi/2$$

Abb. 4.2.-3: Prinzip der Flammengeschwindigkeitsmessung

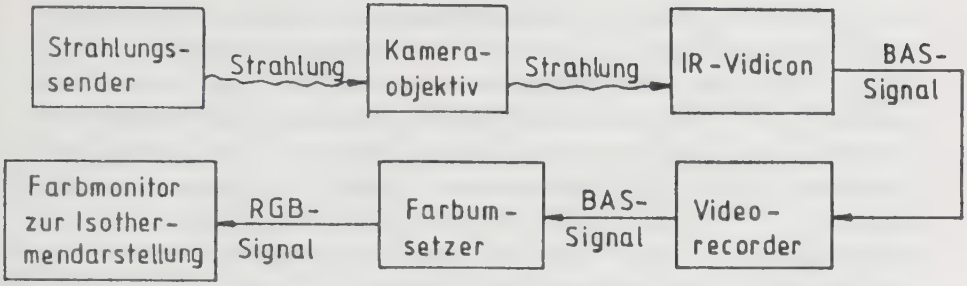
Für viele der untersuchten Systeme standen keine Literaturwerke zur Verfügung. Die Höhe der Flammengeschwindigkeit konnte daher nur durch ein iteratives Meßverfahren, bei dem die Flammengeschwindigkeit in Vorversuchen zunächst grob, in weiteren Messungen genauer gemessen wurde, bestimmt werden. Sollte der Einfluß eines Inhibitors über die gesamte realisierbare Brenngaskonzentration untersucht werden, so lieferte folgende Prozedur die besten Ergebnisse: Bei einer vorgewählten Brenngaskonzentration wird die Additivkonzentration stufenweise erhöht, bis die Grenze der Stabilität der Flamme oder die Grenze des Meßverfahrens erreicht ist. Da diese Kurve monoton fallend ist, ist eine Schätzung der erwarteten Flammengeschwindigkeit gegenüber der Methode, bei der die Brenngaskonzentration bei fest eingestelltem Inhibitorniveau verändert wird, erleichtert. In der Tat liefert die letztgenannte Methode deutlich mehr "Ausreißer" als die erstgenannte.

4.3. Messung von Flammentemperaturen

Die Erfassung der Kinetik der Flammen- und Inhibierungsreaktionen in einer mit Additiven dotierten Flamme ist ohne die Kenntnis des Temperaturverlaufs nicht möglich. Zum Vergleich inhibierter und nicht inhibierter Flammen wurde ein am Institut für Technische Chemie vorhandenes Thermographiesystem /32/ zur Flammentemperaturmessung an laminaren vorgemischten Flammen herangezogen. Anders als bei den in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Thermoelementverfahren oder Methoden wie CARS, die hochaufgelöste Punktmessungen in der gesamten Flamme ermöglichen, erlaubt das Thermographieverfahren - im Sinne eines Gesamtstrahlungspyrometers - die gleichzeitige Erfassung der gesamten Strahlungszone der Flamme, ist jedoch an die zeitliche und örtliche Auflösung eines handelsüblichen Video-Systems gebunden.

Abb. 4.3.-1 zeigt einen Signalflußplan des verwendeten Video-Systems. Nachstehend ist eine Auflistung der verwendeten Gerätekomponenten abgedruckt. Das für die Aufzeichnung der Wärmebilder verwedete IR-Vidicon besitzt eine spektrale Empfindlichkeit im Wellenlängenbereich von 0,4 bis 2,2µm mit einem Maximum bei 0,5µm. die nach der CCIR-Norm arbeitende Fernsehkamera weist durch das Zwischenzeilenverfahren eine Bildfrequenz von 50 Halbbildern pro Sekunde auf. Die gesamte räumliche Auflösung beträgt 625 x 525 Bildpunkte. Die mit dem Videorecorder aufgezeichneten Strahlungsbilder können mit Hilfe des elektronischen Farbumsetzers und des Farbmonitors ausgewertet werden, indem elektronisch Flächen (oder Linien) gleicher Strahlungsdichte über einstellbare Schwellwertschalter farbig codiert auf dem Bildschirm dargestellt werden.

Mit Hilfe des beschriebenen Aufzeichnungsverfahrens wird die dreidimensionale Flamme als ebene Fläche auf dem Monitor abgebildet. Das Bild-Austast- (BA-) Signal eines Monitorbildpunktes entspricht daher einem integralen Strahldichtwert $L_{ges,rel}$ des optischen Weges der Flamme.



Gerätekomponenten:

Kamera:	SW-Kamera FA70B , Grundig AG, Fürth
Objektiv:	Macro-Switar 1:1,1, f = 26 mm, Fa. Kern
Aufnahmeröhre:	1"-IR-Vidicon N214 , Fa. Hamamatsu, Seefeld
Videorecorder:	System Video 2000 , Grundig AG, Fürth
Farbumsetzer:	HE 0376 , Fa. Habelt-Elektronik, Baldingen
Monitor:	Typ CM 50 , Fa. Barco-Electronic

Abb. 4.3.-1: Signalflußbild und Geräteliste des verwendeten Video-Thermographiesystems.

Betrachtet man die Flamme als stationären, radialsymetrischen Volumenstrahler ohne Selbstabsorption, so läßt sich die Einzelstrahldichteverteilung $L_{rel}(r)$ mit Hilfe der Abel'schen Integralgleichung

$$L_{rel}(r) = -\frac{1}{\pi} \int_{x=r}^{R} \frac{(dL_{ges,rel}(x)/dx)}{\sqrt{x^2 - r^2}}\, dx$$

aus den gemessenen Äquidensitenstrukturen errechnen. Hofmann /32/ konnte zeigen, daß der Verlauf der Einzelstrahldichte im interessierenden Temperaturbereich sehr gut mit dem Verlauf der Gesamtstrahldichte übereinstimmt. Es erscheint daher zulässig, die Düsenbrennerflamme als Flächenstrahler aufzufassen.

Die gemessenen integralen Strahldichtewerte können nun in der Weise ausgewertet werden, daß durch Eichung an einem System bekannter Strahldichtefelder eine Zuordnung Temperatur - %BA-Signal vorgenommen wird. Hofmann hatte diese Kalibrierung der Strahldichtefelder mit Hilfe von Mikrothermoelementen in der Nachverbrennungszone von CH_4-Luft-Flammen vorgenommen. Für fest eingestellte Aufnahmeparameter, wie Blende, Verwendung eines IR-Filters oder Verwendung verschiedener Vidicons, läßt sich eine eindeutige Zuordnung erzielen. Der gewählte Abbildungsmaßstab oder die Brenngaskonzentration haben keinen Einfluß auf die Lage der Eichkurven.

Die Gültigkeit des beschriebenen Eichverfahrens wurde durch Vergleichsrechnungen, bei denen die Temperaturen in der Flammenfahne mit Hilfe des folgenden Modells berechnet und mit den nach obiger Methode gemessenen Werten verglichen wurde, bestätigt /32/.

Unter der Voraussetzung, daß der Gesamtemissionsgrad ε_{ges} im gemessenen Spektralbereich wellenlängenunabhängig ist, d.h. daß die Flamme einen grauen Strahler darstellt, kann die Temperatur nach

$$T = \left(\frac{L_{ges} \cdot \pi}{\varepsilon_{ges} \cdot S_o} \right)^{1/4} ,$$

(S_o = Stefan/Boltzmann-Konstante)

bei Einführung der Gerätekonstante E und Berücksichtigung der optischen Schichtdicke l nach der Formel

$$T = \left(\frac{L_{ges,rel} \cdot E \cdot \pi}{(\varepsilon_{ges}/l) \cdot S_o} \right)^{1/4}$$

berechnet werden. Da zur Flammenstrahlung im wesentlichen die Emission der Gase CO_2 und H_2O beitragen, kann der Gesamtemissionsgrad ε_{ges} für ein festes $p(H_2O)/p(CO_2)$-Verhältnis nach Taylor /140/ berechnet werden.

Die Gültigkeit des genannten Eichverfahrens kann jedoch nur für die Nachverbrennungsgzone von mageren oder stöchiometrischen Methanflammen vorausgesetzt werden, da nur für diese entsprechende Isothermenfelder vorliegen und nur hier die Flamme als Flächenstrahler aufgefaßt werden kann. Bei Flammen anderer Zusammensetzung kann die Temperatur dann nach obigem Verfahren berechnet werden, wenn bei bekannter Zusammensetzung der Verbrennungsgase ε_{ges} berechnet werden kann. Liegt jedoch eine unbekannte Zusammensetzung vor, z.B. in Diffusionsflammen oder in der Vorheiz- oder Reaktionszone einer Düsenbrennerflamme, so müßte erst eine Analyse des Gases an der betrachteten Stelle vorgenommen werden, um die Berechnung des Emissionskoeffizienten zu ermöglichen. Sondenmessungen dieser Art wurden z.B. von Schönbucher u.a. /141/ an n-Hexan- und Methanol-Tankflammen vorgenommen.

Aus dem letztgenannten Grund wurden bei den vorliegenden Messungen die Temperaturverteilungen in der Nachbrennungszone der inhibierten und nicht inhibierten Flammen ermittelt. Die Äquidensitenstruktur wurde mit Hilfe der Standbildschaltung des Videorecorders und durch Vergleich mit einem Testgraukeil am Bildschirm vermessen. In einer repräsentativen Höhe über dem Brennerrand, wo der maximal feststellbare Signalpegel auftrat, wurde ein Querschnitts-Temperaturprofil der Flamme aufgenommen.

Die Temperaturbestimmung in der eigentlichen Reaktionszone ist mit dem Thermographiesystem nicht möglich. Einerseits ist hier die Annahme, daß die Flamme einen Flächenstrahler darstellt, nicht mehr gültig, andererseits ist die Auflösung des gesamten Videosystems für Messungen im Bereich von wenigen Millimetern nicht mehr ausreichend. Vor allem die Dicke der auf dem Bildschirm sichtbaren Äquidensiten, die sich über mehrere Bildpunkte erstreckt, läßt eine genaue Beobachtung nicht mehr zu. Hinzu kommt, daß bei der Bildspeicherung auf einem üblichen Home-Videorecorder ein Teil der Bildinformationen verlorengeht.

5. Ergebnisse der Untersuchungen

5.1. Explosionsgrenzen

5.1.1. Darstellung der Versuchsergebnisse

5.1.1.1. Systeme der Zusammensetzung Methan-Halon-Luft

Die Halone CH_3Br, CF_3Br, CF_3Cl, CH_2Br_2 und CCl_4 wurden mit Methan als Brennstoff untersucht. Im Falle von CH_3Br und CF_3Br wurde zusätzlich der Einfluß der Zündenergie, im Falle von CCl_4 der Einfluß der Gemischtemperatur vor der Zündung untersucht. Die Ergebnisse werden hier, wegen der besseren Übersichtlichkeit, graphisch dargestellt. Die genauen Meßwerte für die Explosionsgrenzen sind im Anhang in Form von Tabellen dokumentiert. Sofern nichts anderes vermerkt ist, wurden die experimentellen Werte dabei nach der DIN 51649 nachempfundenen Methode gemessen (vgl. Kap. 4.1.1.1.).

Als erstes Additiv wurde Methylbromid, das in der Literatur als eines der wirksamsten Halone beschrieben wird, untersucht. Im Gegensatz zu den Literaturwerten konnte der Explosionsbereich mit steigender Konzentration des Additivs nur anfänglich verkleinert werden. Wie in Abb. 5.1.1.1.-1 gezeigt wird, verhält sich das untersuchte Gemisch wie ein System bestehend aus zwei Brenngasen und Luft.

Es zeigt sich, daß CH_3Br ein brennbares Gas ist, dessen Explosionsbereich zwischen 9 und 22 Vol% in Luft liegt. Die in Deutschland gebräuchlichen Literaturwerte von 8,6 bzw. 20 Vol% konnten damit prinzipiell bestätigt werden /1, 46/. In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß in der angelsächsischen Literatur nach wie vor die Werte von Jones /44/, die einen sehr engen brennbaren Bereich zwischen 13,5 und 14,5 Vol% voraussagen, in ausschließlichem Gebrauch sind. Aus der Abbildung ist ferner zu ersehen, daß die gemeinsamen Explosionsgrenzen von Methan und Methylbromid nicht der Regel von Le Chatelier folgen. Über die Untersuchung der Einflüsse, die zu der beobachteten Aufweitung der

Explosionsgrenzen gegenüber früheren Messungen /42/ führen, wird in einem späteren Kapitel berichtet.

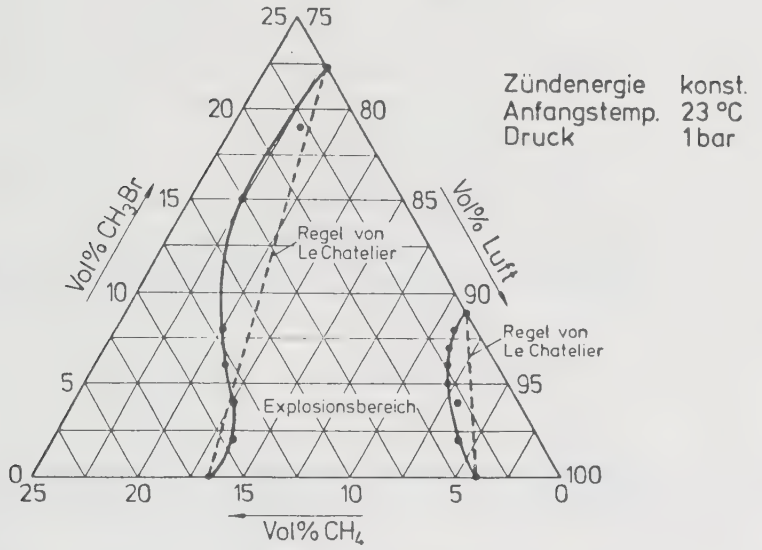


Abb. 5.1.1.1.-1: Explosionsfähiger Bereich des Systems Methan-Methylbromid-Luft

In Abbildung 5.1.1.1.-2 wird der Vergleich des wirksamen, im Feuerlöschwesen eingeführten Halon 1301 (CF_3Br) mit dem weit weniger wirksamen CF_3Cl dargestellt. Es zeigt sich, daß die überlegene Wirkung des bromierten gegenüber dem gleichgebauten chlorierten Additiv auf der stärkeren Inhibitorwirkung von Brom beruht. Neben der niedrigeren Peak-Konzentration fällt auch die ausgeprägte Inhibitorwirkung von CF_3Br bei sehr niedrigen Additivkonzentrationen auf. Bei höheren Konzentrationen ergibt sich für beide Stoffe an der oberen und unteren Explosionsgrenze eine fast lineare Einengung des brennbaren Bereichs, wobei CF_3Br wirksamer ist.

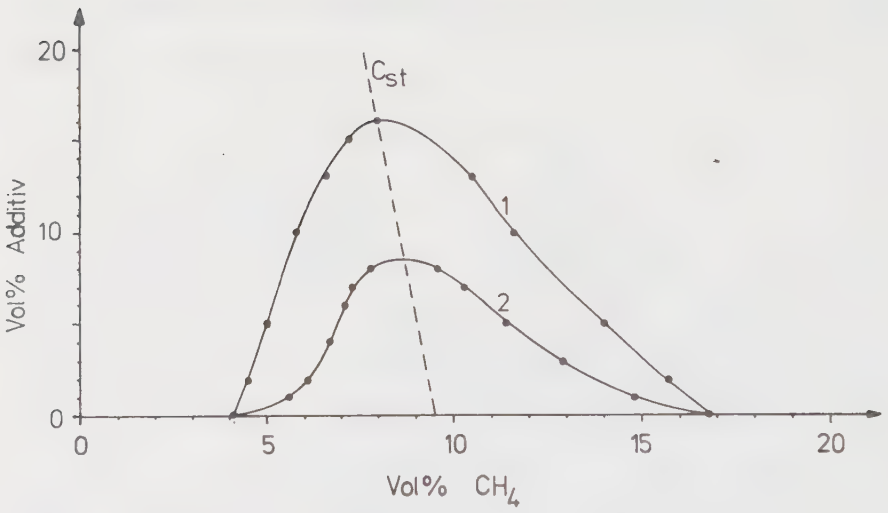


Abb. 5.1.1.1.-2: Explosionsgrenzen der Systeme CH_4-CF_3Cl-Luft (1) und CH_4-CF_3Br-Luft (2)

Die Untersuchungen am System CH_4-CH_2Br_2-Luft haben ergeben, daß CH_2Br_2 einen unteren Explosionspunkt besitzt. Aus Abbildung 5.1.1.1.-3 ist ersichtlich, daß ein Volumenanteil von 1% CH_2Br_2 zunächst eine stark inhibierende Wirkung auf CH_4-Luft-Flammen ausübt. Bei höheren Konzentrationen tritt die Funktion von Methylenbromid als Brenngas zutage. Die untere Explosionsgrenze wird bei 7,7 Vol% CH_2Br_2 erreicht. Die Beobachtungen im brennbaren Bereich des Additivs zeigten, daß CH_2Br_2 keinen sehr weiten Explosionsbereich haben kann, da die Flammenerscheinungen insgesamt zwar deutlich, von der Auswirkung her jedoch schwach waren. Flammen, die nach der Zündung selbsttätig durch das ganze Gefäß liefen, wurden jedenfalls nicht beobachtet.

Das Ausmaß der Flammen nimmt bei Konzentrationen um 10 Vol% wieder ab. Eine obere Explosionsgrenze konnte jedoch nicht eindeutig festgestellt werden. Hier offenbart sich ein Problem, das bei

allen halogenierten Kohlenwasserstoffen, sei es in brennbarer oder inerter Form, auftritt und auf das Steen und Redeker /139/ bereits bei ähnlichen Untersuchungen stießen. Bei der Untersuchung der oberen Explosionsgrenze von Halogenkohlenwasserstoffen oder Brenngasen, die mit solchen vermischt sind, zeigt sich ein gewisser Unschärfebereich der Explosionsgrenze, d.h. ein Bereich geringerer Zündwahrscheinlichkeit, bei dessen Untersuchung für bestimmte Konzentrationsverhältnisse häufig ein stabiles Verhalten angedeutet wird, das bei Veränderung der Konzentration zur an sich sicheren Seite plötzlich wieder in ein instabiles Verhalten, d.h. in eine Explosion übergeht. In anderen Fällen, wie auch beim Methylenbromid, ergibt sich ganz einfach das Problem, zu entscheiden, ob die beobachteten Flammen nun einer Zündung zuzuordnen sind, oder nicht.

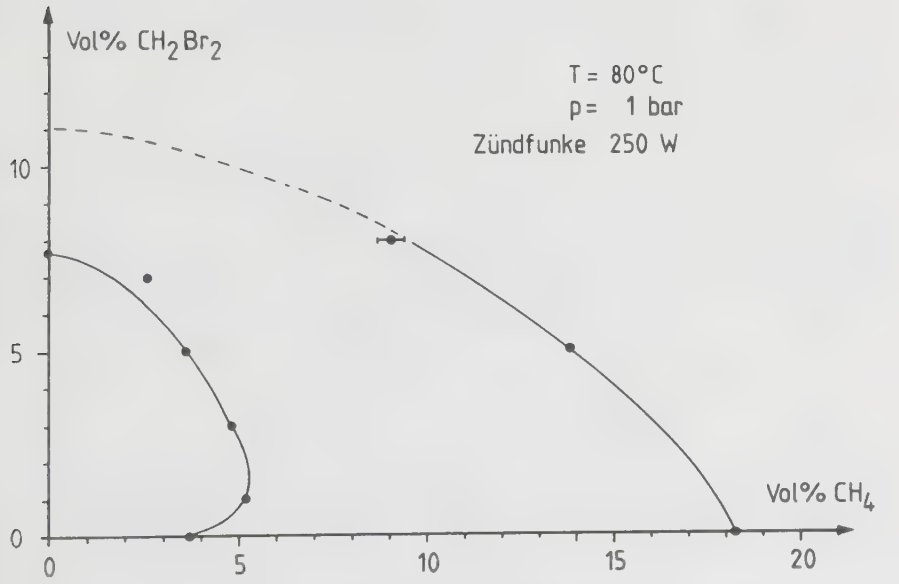


Abb. 5.1.1.1.-3: Explosionsbereich des Systems CH_4-CH_2Br_2-Luft (Erläuterungen siehe Text) bei 1 bar und 80°C.

Als Beispiel für die Inhibierung durch CCl_4 werden in Abbildung 5.1.1.1.-4 die Ergebnisse für CH_4-CCl_4-Luft Gemische bei 25°C und 80°C gezeigt. CCl_4-Flammen zeigen eine blaue Färbung. Charakteristisch ist, daß im Beisein von CCl_4 eine verstärkte Rußbildung bei der Verbrennung auftrat, die bei reinen Methangemischen nicht beobachtet werden konnte. Das Zündgefäß und die Elektroden mußten von Zeit zu Zeit gereinigt werden.

Als Vergleichswert sind in Abb. 5.1.1.1.-4 die Meßwerte von Burgoyne und Williams-Leir /42/ für das gleiche System bei 25°C eingetragen. Sie zeichnen sich durch eine unrealistisch niedrige obere Explosionsgrenze aus und wurden daher von Zabetakis /11/ auf die anerkannten Werte für die Explosionsgrenze von Methan bereinigt (gestrichelte Kurve). Auffällig ist, daß die bei 25°C gemessene Peak-Konzentration von 12,8 Mol% CCl_4 nur geringfügig über den Vergleichsmessungen (ca. 12 Vol%) liegt, während der Explosionsbereich von Methan bei der neuen Standardmethode deutlich größer ist.

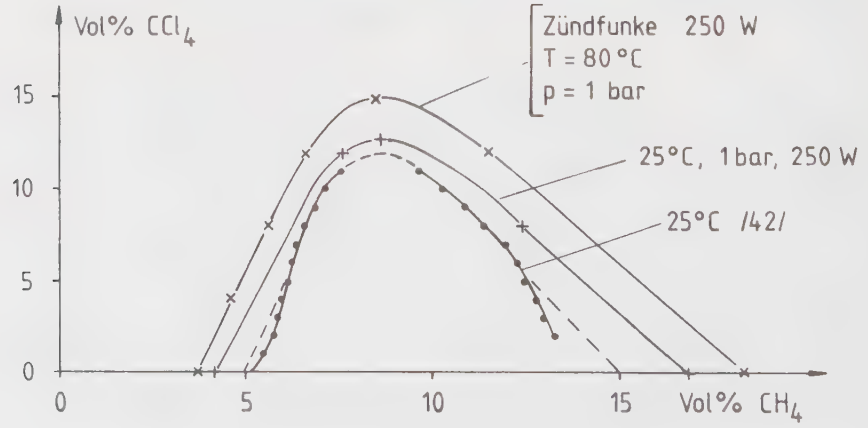


Abb. 5.1.1.1.-4: Explosionsgrenzen des Systems CH_4-CCl_4-Luft bei 80°C und 25°C (eigene Messungen und /42/).

5.1.1.2. System n-Butan-Jodmethan Luft

Da sich Chlormethan und Brommethan als brennbar erwiesen, wurde Jodmethan auf seine Wirkung - Brenngas oder Inhibitor - untersucht. Als reines Brenngas diente in diesem Fall n-Butan. Die Explosionsgrenzen des reinen Butan betrugen 1,2 und 9,3 Vol% in Luft (Literaturwert 1,5 bzw. 8,5 Vol% /1/). Die Kombination beider Substanzen ergibt einen bei 1 und 2 Mol% CH_3J schwach inhibierenden Einfluß. Wird die Jodmethan-Menge weiter erhöht, sinkt die untere Explosionsgrenze ab. Die untere Explosionsgrenze von Jodmethan wurde zu 7,7 Vol% ermittelt. Explosionen des reinen Jodmethan erfolge durchaus heftig (Explosionsknall), laufen vollständig durch das Zündgefäß und weisen eine stark "rußende", orange-gelbe Flamme auf. Als Folge der Verbrennung wird elementares Jod gebildet, das sich an den Behälterwänden niederschägt. Schwache Beläge konnten durch Ausheizen und Spülen entfernt werden, die bei Versuchen an der oberen Explosionsgrenze gebildeten starken Niederschläge mußten mit Hilfe von Lösungsmitteln entfernt werden. Die Vermessung des Explosionsbereichs bei hohen CH_3J-Anteilen gestaltete sich aus diesem Grund als umständlich und zeitraubend. Da selbst bei CH_3J-Konzentrationen von über 30% sporadisch noch Explosionen auftraten, wurde auf die genaue Bestimmung der oberen Explosionsgrenze sowohl des reinen Jodmethan wie der Mischung mit n-Butan verzichtet. Eine graphische Darstellung der gesicherten Erkenntnisse zu diesem System zeigt Abb. 5.1.1.2.-1.

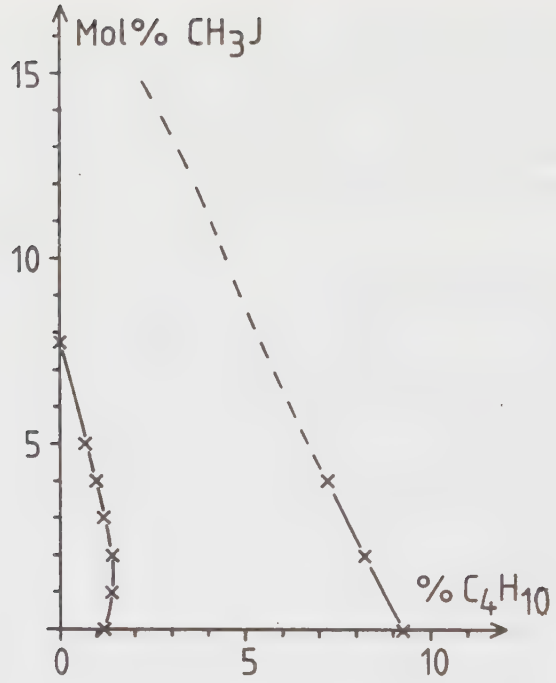


Abb. 5.1.1.2.-1: Explosionsgrenzen des Systems C_4H_{10}-CH_3J-Luft bei 21°C und 1 atm.

5.1.1.3. System Butan-MTBE-Luft

Das System Butan-MTBE-Luft wurde nur untersucht um festzustellen, ob MTBE in Verbindung mit einem repräsentativen Kohlenwasserstoff irgendwelche Anomalien in seinem Explosionsverhalten aufweist. Wie die Abb. 5.1.1.3.-1 zeigt, ist dies nicht der Fall. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die Explosionsgrenzen dieses Dreistoffsystems sogar nach der Regel von Le Chatelier vorhersagbar.

Die Literaturwerte für die Explosionsgrenzen von MTBE wurden im Falle der unteren Explosionsgrenze mit 1,3 Vol% gegenüber 1,65

Vol% /9/ unterschritten, an der oberen Explosionsgrenze mit 8,4% genau erreicht. Da über die Methode, mit der die Literaturwerte bestimmt wurden, nichts bekannt ist, muß ein kritischer Vergleich dieser Werte unterbleiben.

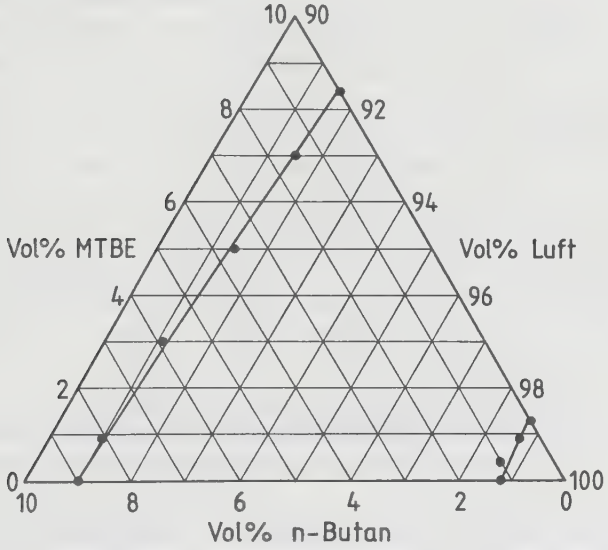


Abb. 5.1.1.3.-1: Explosionsgrenzen des Systems Butan-MTBE-Luft bei 20°C und 1 bar.

5.1.1.4. System Methan-Distickstoffmonoxid-Luft

Es konnte gezeigt werden, daß CH_4 auch in N_2O Explosionsgrenzen hat. Wie aus Abb. 5.1.1.4.-1 ersichtlich, ist die Aufweitung v.a. der oberen Explosionsgrenze des reinen Methan bei Zugabe von N_2O auf dessen Wirkung als weiterem Oxidationsmittel zurückzuführen. Die Änderungen an der unteren Explosionsgrenze sind relativ gering, qualitative Untersuchungen in der Nähe der oberen Explosionsgrenze haben jedoch einen starken Anstieg des maximalen Explosionsdrucks und der Druckanstiegsgeschwindigkeit mit zunehmendem N_2O-Gehalt ergeben.

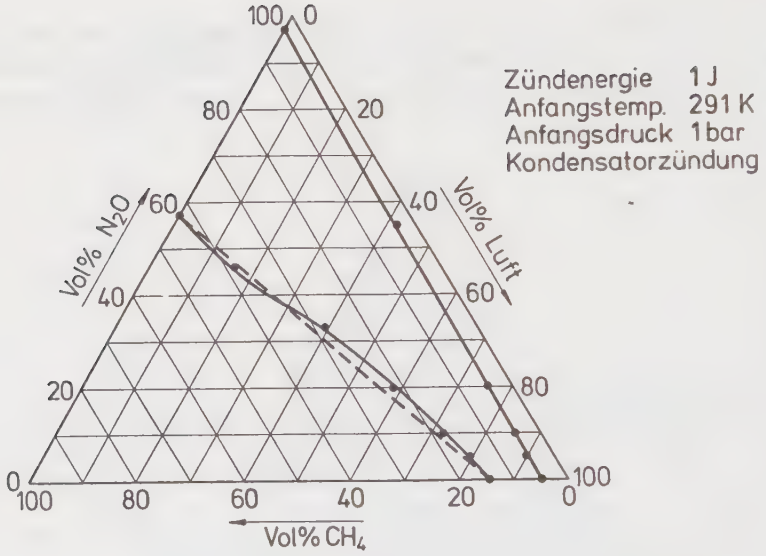


Abb. 5.1.1.4.-1: Explosionsgrenzen des Systems CH_4-N_2O-Luft bei 18°C, 1 bar und 1 J Zündenergie im 6 l-Explosionsautoklaven.

Um eine systematische Abhängigkeit der gemessenen p_{max}- und $(dp/dt)_{max}$-Werte vom CH_4- oder N_2O-Gehalt aufzuklären, hätte das gesamte explosible Gebiet untersucht werden müssen. Zur Verringerung des experimentellen Aufwandes wurde hierzu auf die Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit zurückgegriffen.

Die Explosionsgrenzen lassen sich an der unteren Explosionsgrenze gut, an der oberen annähernd nach der modifizierten Regel von Le Chatelier beschreiben, die man erhält, wenn man statt der Explosionsgrenzen der Brenngase mit Luft die der Oxidationsmittel mit dem Brennstoff in die Formel einsetzt.

$$EG = \frac{100\ Vol\%}{X_1/EG_1 + X_2/EG_2}$$

$X_{1'2}$ = Konzentrationen der Oxidationsmittel in der Mischung
$EG_{1'2}$ = Grenzkonzentrationen der Oxidationsmittel

5.1.2. Einflußnehmende Parameter

5.1.2.1. Zündenergie

Als Grund für das veränderte Explosionsverhalten von Stoffen wie Brommethan in Untersuchungen wie denen von Hill /45/, Dittmar u.a. /46/ gegenüber älteren Ergebnissen /13, 17, 42, 43/ wird von Lovachev /47, 48/ und Zabetakis /11/ der Übergang zu Zündgefäßen angeführt, deren größerer Durchmesser ein Flammenlöschen an den Wänden des Zündgefäßes verhindert. Voraussetzung für ein solches Flammenlöschen wäre, daß der Löschabstand für ein bestimmtes Gemisch im Bereich der Gefäßdimension, also in der Größenordnung einiger Zentimeter liegen müßte. Tatsächlich existiert ein empirischer Zusammenhang zwischen Mindestzündenergie und Löschabstand, der für viele optimal zusammengesetzte Brenngas-Luft-Mischungen gültig ist /49, 138/. Da jedoch keinerlei experimentelle Anhaltswerte für Mindestzündenergien halogenierter Kohlenwasserstoffe oder deren Mischungen mit anderen Brenngasen vorliegen, kann auch der Löschabstand nicht abgeschätzt werden.

Umgekehrt wäre auch die Zündenergie als kritische Größe, die das Explosionsverhalten grundlegend ändert, denkbar. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde das System CH_4-CH_3Br-Luft bei drei verschiedenen Zündenergien untersucht. Die eingestellten Energieniveaus 0,05 J, 1 J und 20 J stellen, wegen der bereits erwähnten starken Verluste, keine absoluten Netto-Energien dar, wie sie z.B. bei der Bestimmung der Mindestzündenergie bei kurzen Kondensator-Entladezeiten fast quantitativ in das zu zündende Gemisch eingebracht werden können, sondern sind nur Bruttoenergien, die allenfalls, bei Variation über mehrere Zehnerpotenzen, eine allgemeine Tendenz des Zündverhaltens des untersuchten Systems veranschaulichen können.

Bei den in Abb. 5.1.2.1.-1 graphisch dargestellten Ergebnissen kann man deutlich den Übergang des Brommethan vom Inhibitor zum zusätzlichen Brenngas erkennen. Während der Kurvenzug zwischen oberer und unterer Explosionsgrenze bei 0,05 J noch geschlossen

ist und diese Inertisierungskurve mit anderen Meßergebnissen /42, 43/ fast deckungsgleich ist, ergibt sich bereits bei 1 J eine Aufweitung, die bei 20 J noch deutlicher wird. Die mit der Standardmethode (250 W und 0,5 s Zünddauer) aufgenommenen Explosionsgrenzen (Abb. 5.1.1.1.-1) sind demgegenüber nochmals vergrößert.

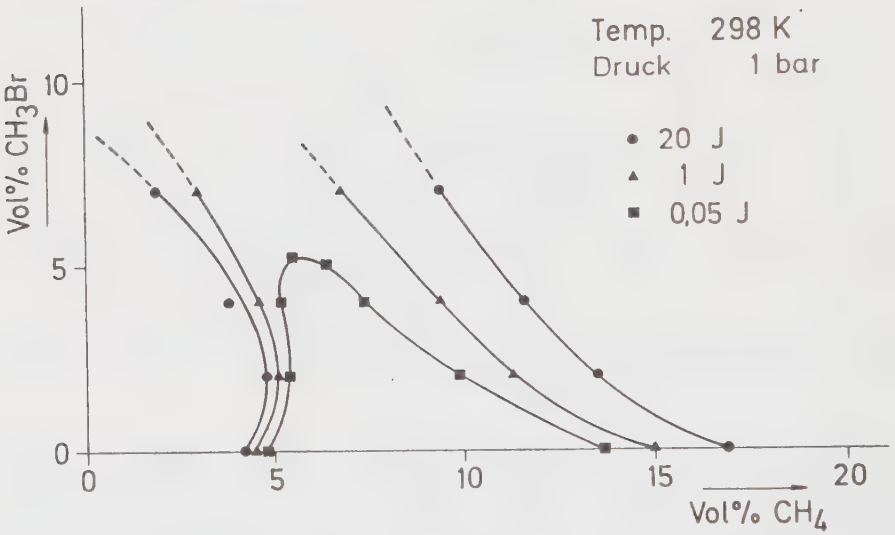


Abb. 5.1.2.1.-1: Explosionsgrenzen des Systems CH_4-CH_3Br-Luft in Abhängigkeit von der Zündenergie

Auch CH_4-CF_3Br-Luft-Gemische wurden unter Anwendung beider Funkenzündungsmethoden untersucht. Die Verzehnfachung der Brutto-Kondensatorenergie von 0,1 auf 1 J bringt dabei eine Erhöhung der Inertisierungskonzentration von 6 auf 7 Vol% mit sich.

Weitaus deutlicher fällt die Erweiterung des brennbaren Bereichs bei Anwendung des Induktionsfunkens aus. Jetzt konnten erst Gemische, die mehr als 9 Vol% CF_3Br enthielten, nicht mehr gezündet werden.

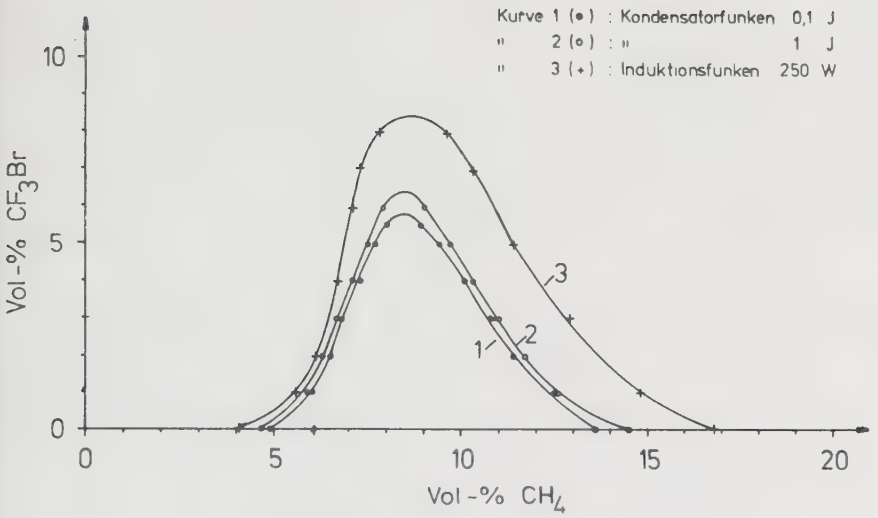


Abb. 5.1.2.1.-2: Explosionsgrenzen des Systems CH_4-CF_3Br-Luft in Abhängigkeit von der Zündenergie bzw. der Art des Zündinitials.

5.1.2.2. Anfangstemperatur

Der Einfluß der Gemischtemperatur vor der Zündung auf die Peak-Inertisierungskonzentration wurde am System CH_4-CCl_4-Luft ermittelt. Die gewählten Ausgangstemperaturen betrugen 20...30, 80, 140 und 180°C. Auf die geplante Messung bei 200°C mußte verzichtet werden, da diese Temperatur mit Hilfe des Heißluftgebläses nicht dauerhaft eingestellt werden konnte, das erreichbare Niveau betrug 180°C. Eine homogene Temperaturverteilung im inneren Zündrohr ist gewährleistet, da das Gas bereits vor dem Eintreten auf die Solltemperatur gebracht wird. Zur Begrenzung des experimentellen Aufwands wurden die Meßpunkte vorwiegend im Bereich der erwarteten CCl_4-Maximalkonzentration und an den Explosionsgrenzen von CH_4 aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abb. 5.1.2.2.-1 aufgetragen.

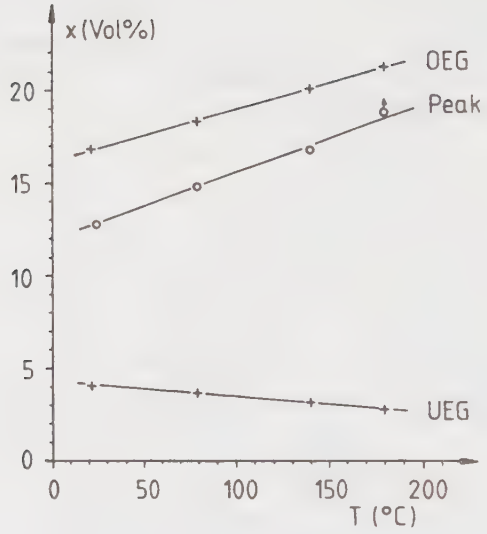


Abb. 5.1.2.2.-1: Abhängigkeit der unteren (UEG), der oberen (OEG) Explosionsgrenze von Methan und der Peak-Inertisierungskonzentration (Peak) von CCl_4 im Gemisch mit CH_4 und Luft von der Ausgangstemperatur.

Für die Peak-Konzentration ergibt sich eine weitgehend lineare Zunahme mit der Temperatur. Ein ähnlicher Verlauf war auch für den unteren Peak im System Halon 1211-n-Hexan-Luft festgestellt worden. Da Methan keine kalten Flammen bildet, bleibt ein zweiter, höherer Peak im betrachteten System aus. Der Meßpunkt bei 180°C weicht etwas vom linearen Verlauf ab. Auch oberhalb des als Explosionsgrenze angenommenen Wertes wird bei 180°C noch eine Flammenerscheinung beobachtet, die wegen ihres geringen Energiebeitrags jedoch nicht mehr als Explosion gewertet wird. Das Auftreten einer solchen Flamme entspricht dem bereits angesprochenen Unschärfebereich an der oberen Explosionsgrenze von Mischungen mit halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Obere und untere Explosionsgrenze von Methan weisen die erwartete lineare Abhängigkeit von der Ausgangstemperatur ab. Die Extrapolation der unteren Explosionsgrenze zur Konzentration Null ergibt jedoch nicht die von Zabetakis /11/ vorhergesagte adiabatische Flammentemperatur von 1300 K. Dadurch wird eine bereits früher geäußerte These /32/ bestätigt, nach der diese Grenztemperatur keine Stoffkonstante, sondern eine von den Versuchsbedingungen, wie z.B. der Zündenergie, abhängige Größe darstellt.

Ein Vergleich der Zunahme der Peak-Konzentration mit der Veränderung der Explosionsgrenzen von Methan zeigt, daß die Zunahme der Peak-Konzentration mit der Temperatur in etwa mit der der oberen Explosionsgrenze übereinstimmt.

5.1.2.3. Art des verwendeten Brenngases

Will man Zusammenhänge zwischen der minimalen Inertkonzentration und der Art des verwendeten Brenngases ermitteln, benötigt man Meßwerte für die Peak-Konzentrationen ein und desselben Inhibitors mit einer repräsentativen Auswahl von Brenngasen. Da die vorliegende Untersuchung dies nicht leisten kann, wird auf die Reihenuntersuchungen der Firmen Du Pont /14/ und ICI /15/ zurückgegriffen, die 33 Brenngase im Fall von Halon 1301 und 24 Substanzen im Fall von Halon 1211 umfassen.

Es ist naheliegend, zu untersuchen, inwieweit sich Zusammenhänge zwischen den physikalischen Eigenschaften oder sicherheitstechnischen Kenngrößen der Brenngase und der zur Inertisierung nötigen Peak-Konzentration aufstellen lassen, da solche Korrelationsbeziehungen möglicherweise die Abschätzung von Explosionsrisiken bei noch nicht erprobten Brenngasen ermöglichen könnten, ohne daß die Kombination Brenngas-Additiv eigens experimentell überprüft werden muß.

Lassen sich keine direkte Beziehungen zwischen der Inert-Konzentration und anderen Kenngrößen herstellen, wäre immer noch eine Klasseneinteilung, ähnlich wie bei der Einteilung in Explosionsgruppen oder Temperaturklassen, denkbar, die sich dann ergeben könnte, wenn sich die Peak-Konzentration ähnlich wie eine andere sicherheitstechnische Kenngröße ändert und die Stoffordnung, d.h. die Reihung der Stoffe untereinander, erhalten bleibt.

Von Miller /142/ wird eine größere Zahl von Auftragungen solcher Art vorgestellt, die nicht nur die Ergebnisse von Inertisierungsversuchen, sondern auch die Ergebnisse von Modellbrand- und Diffusionsflammen-Experimenten beinhalten. Die Zusammenstellung zeigt, daß vielversprechende Beziehungen zwischen sicherheitstechnischen Kenngrößen, die auf wenigen, womöglich chemisch verwandten Stoffen aufgebaut sind, dann völlig zusammenbrechen, wenn sie anhand größerer Datensammlungen überprüft werden.

Aufgrund der Zusammenstellung von Miller und anhand eigener Überprüfungen kann festgestellt werden, daß direkte Beziehungen zwischen der Peak-Konzentration an Halon 1301 bzw. Halon 1211 und physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften der von /14/ oder /15/ untersuchten Brenngase - sofern überhaupt sinnvoll - nicht existieren.

Eine gute Übereinstimmung zeigen die n- und i-Alkane. Ihre Peak-Konzentrationen liegen zwischen 8 und 9,5 Vol% Halon 1301 bzw. 5,8 und 6,6 Vol% Halon 1211 (Ausnahme: Methan 4,1%). Da die Verbrennung der Alkane nach dem gleichen kinetischen Schema verläuft, entspricht dieses Ergebnis den Erwartungen.

Zur Stoffgruppenklassifizierung wird in der Sicherheitstechnik häufig die Zündtemperatur herangezogen. Es ergibt sich jedoch kein Zusammenhang mit der Peak-Konzentration. Die Verbrennungsenthalpie und die adiabatische Flammentemperatur, die zur Abschätzung der unteren Explosionsgrenze dienen können, liefern ebenfalls keine Anhaltspunkte, ebensowenig die Flammengrenztemperatur, die der adiabatischen Flammentemperatur an der unteren Explosionsgrenze entspricht.

Anders verhält es sich mit der Differenz zwischen adiabatischer Flammentemperatur T_{ad} und Zündtemperatur T_z, die bei der Bestimmung der von Woinsky /143/ eingeführten "Group Classification Temperature" T_G verwendet wird.

Wie Abb. 5.1.2.3.-1 zeigt, liegen die meisten Brenngase hier in einem eingegrenzten Bereich, aus dem mit Wasserstoff, Methanol, Ethylenoxid und Diethylether die Stoffe herausragen, die bei den Inertisierungsversuchen die höchsten Peak-Konzentrationen ergeben haben /142/. Für Halon 1211 ergibt sich fast die gleiche Auftragung. Die Klassifizierungstemperatur T_G selbst liefert keine empirischen Zusammenhänge mit der Halonkonzentration.

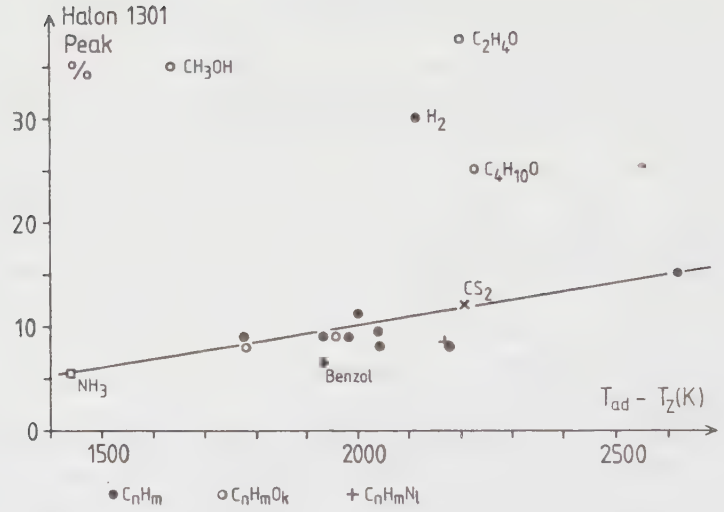


Abb. 5.1.2.3.-1: Zusammenhang zwischen Halon 1301-Peak-Konzentration und (T_{ad} - T_z) nach Woinsky /143/.

Der Löschabstand (Quenching Distance) ist eine weitere Kenngröße, die zur sicherheitstechnischen Klassifizierung von Stoffen dient. Meßwerte liegen vor für das stöchiometrische Gemisch und die Zusammensetzung, die den Mindestwert für den Löschabstand liefert /52, 144/.

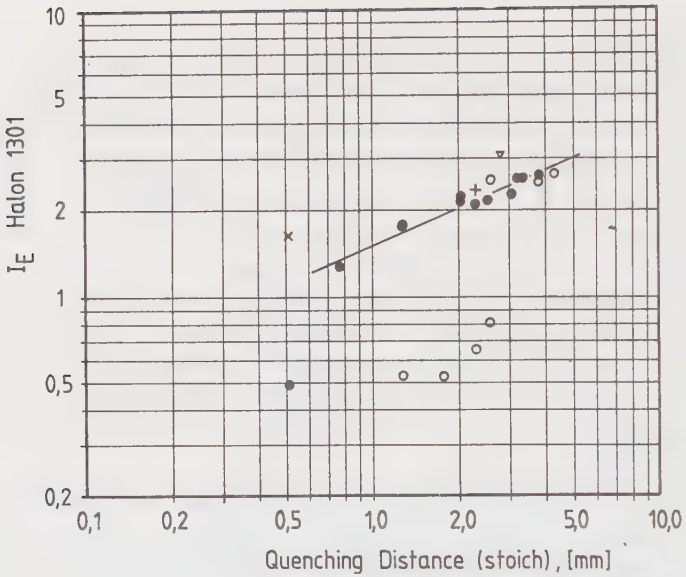
In Abbildung 5.1.2.3.-2 ist der für die vollständige Inertisierung berechnete Inhibitor-Index I_E

$$I_E = \frac{O_{2\ stöch}}{I_{Inert}}$$

in doppelt logarithmischer Darstellung gegen den Löschabstand bei der stöchiometrischen Konzentration, die ja in den meisten Fällen

der Brenngaskonzentration am Flammability Peak entspricht, aufgetragen. Auch hier liegen die meisten Gase in der Nähe einer Linie und die Brennstoffe Wasserstoff, Ethylenoxid, Methanol, Dimethylether und Diethylether zeigen ein auffälliges, abweichendes Verhalten. Verwendet man für die beschriebene Auftragung die Mindestzündenergie /52, 144/ ergibt sich eine fast gleichwertige Darstellung. Die ICI-Daten sind ähnlich gruppiert wie die hier verwendeten Du Pont-Meßwerte, die Streuung ist jedoch bei allen Auftragungen dieser Art größer. Ein Grund hierfür könnte darin zu suchen sein, daß, wie bereits früher angedeutet, die experimentelle Methode bei ICI noch nicht zu "sicheren" Grenzwerten hin optimiert wurde.

Die maximale laminare Flammengeschwindigkeit ist eine weitere Größe, die für das "optimale" Gemisch ermittelt wird und die mit den Kenngrößen Mindestzündenergie und Löschabstand in Verbindung gebracht werden kann /138/. In der doppelt logarithmischen Auftragung präsentiert sich die Abhängigkeit der Halon 1301-Peak-Konzentration von der maximalen Flammengeschwindigkeit als Gerade, auf der oder um die sich die meisten betrachteten Brenngase gruppieren. Da beide Meßverfahren Schwankungen unterworfen sind, sind die Abweichungen als durchaus noch im Bereich von Meßfehlern liegend zu interpretieren. Ein Instrument zur generellen Abschätzung der zur Inertisierung nötigen Halonkonzentration kann diese Methode trotzdem nicht abgeben, da auch hier wieder die eklatanten Abweichungen durch die bereits mehrfach erwähnten sauerstoffhaltigen Verbindungen auftreten, die nun keineswegs durch Meßfehler erklärt werden können.



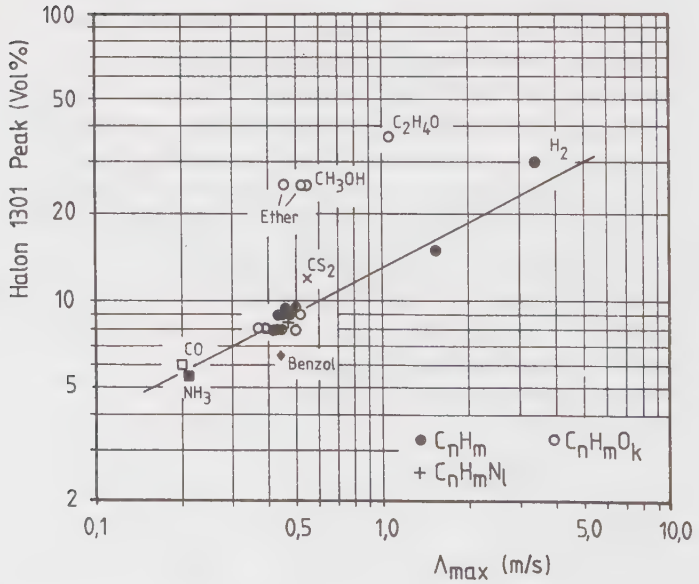


Abb. 5.1.2.3.-2 und -3: Abhängigkeit der Halon 1301-Peak-Konzentration vom Löschabstand und der maximalen Flammengeschwindigkeit.

Selbst durch einen 100%igen Sicherheitszuschlag an Inhibitor könnten Explosionsgefahren durch die genannten Gase nicht eingedämmt werden.

Eine Verallgemeinerung der hier gefundenen Zusammenhänge ist nur für Gase zulässig, die wie die Kohlenwasserstoffe in größerer Zahl bereits untersucht wurden. Sauerstoff-, Stickstoff, Halogenverbindungen, Brennstoff-Gemische und weitere Verbindungen wurden bislang nur exemplarisch getestet. Da nicht anzunehmen ist, daß die bisher gefundenen "Ausreißer" die einzigen bleiben werden, müssen noch nicht untersuchte Brennstoffe, will man sie im Zusammenhang mit Halon-Inertisierungs- und Explosionsunterdrückungssystemen einsetzen, experimentell überprüft werden. Diese Aussage gilt im gleichen Maße für Brenngase in anderen Atmosphären.

Auch die Explosionsgrenzen als Stabilitätsgrenzen des betrachteten Gemischs können für Aussagen über die zur sicheren Explosionsunterdrückung nötigen Mengen benutzt werden. Untersucht wurde der Zusammenhang zwischen Du Pont-Peak-Konzentration und der Größe des Explosionsbereichs (in Vol%) bzw. dem Sauerstoff-Index. Nach Miller /142/ war es gelungen, die zur Auslöschung von Feststoff- oder Flüssigkeitsbränden nötigen CF_3Br-Konzentrationen mit den Sauerstoff-Indizes der brennenden Materialien zu korrelieren. Der Sauerstoff-Index gibt das Verhältnis des die minimal zur Verbrennung nötigen O_2-Konzentration übersteigenden Sauerstoffanteils zum gesamten Sauerstoffanteil an. Er wird für brennbare Materialien experimentell ermittelt und kann für Brenngase und brennbare Dämpfe aus der oberen Explosionsgrenze abgeschätzt werden /145/. Mit der Halon-Peak-Konzentration ergeben beide Kenngrößen keinen eindeutigen Zusammenhang.

Wie solche Auftragungen aussehen, selbst wenn sie für eine begrenzte Stoffauswahl richtige Resultate vorhersagen können, wird in Abb. 5.1.2.3.-4 demonstriert. Verglichen werden hierbei der Inhibitor-Index I_E und das Brennstoff-Verhältnis $C/C_{stöch.}$ an der unteren Explosionsgrenze. Die voll ausgezeichneten Punkte markieren Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffe. Für diese Stubstanzen

ergibt sich eine durchaus vernünftige Relation. Ergänzt man die Abbildung durch die anderen untersuchten Substanzen, so erhält man eine beträchtliche Streuung, die Vorhersagen ausschließt.

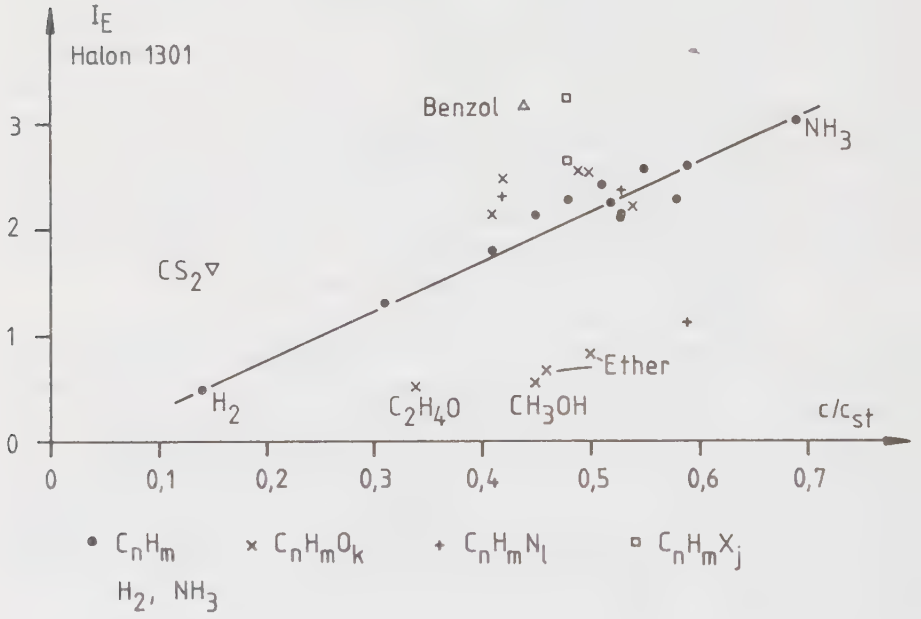


Abb. 5.1.2.3.-4: Zusammenhang zwischen stöchiometrischem Bruch der Brennstoffkonzentration an der unteren Explosionsgrenze und Inhibitorindex.

Eine empirische Methode zur Abschätzung von Peak-Konzentrationen wurde jahrelang von Larsen verfochten /146/. Er hatte anhand der Purdue-Daten /13/ festgestellt, daß eine Kenngröße

$$KCp = \frac{\Sigma\ [I]\ Cp_I}{\Sigma\ [c]\ Cp_c} \cdot 100$$

in der Folge Larsen-Index genannt, für alle betrachteten Gemische

am Flammability Peak immer einen Wert von 75 ± 3 annahm. Der Larsen-Index gibt das Verhältnis der additiven, auf Gewichtsbasis berechneten Wärmekapazität der Inerte - also in den meisten Verbrennungssystemen N_2 + Inhibitor - zur gesamten Wärmekapazität des Gemischs an. Neben zahlreichen Ausnahmen von der Larsen-Regel, die im Laufe der Zeit gefunden wurden, spricht vor allem die Tatsache gegen sie, daß für die meisten stöchiometrischen Brenngas-Luft-Gemische wegen des hohen Stickstoff-Gehalts bereits KCp-Werte von ca. 70% erreicht werden. Der hohe Wert von 75% und die schmale Schwankungsbreite von 3% täuschen darüber hinweg, daß diese Standardabweichung z.B. im Falle von Methan mit 3 - 15 Vol% Inhibitor einen großen Konzentrationsbereich abdeckt. Quantitative Vorausberechnungen auf dieser Basis verbieten sich also von selbst.

5.1.2.4. Zusammensetzung des Additivs

Die Betrachtungen im vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, daß das Brenngas einen erheblichen Einfluß auf die Höhe der Inertisierungskonzentration ausübt. Nur bei einander "ähnlichen" Verbrennungssystemen, also z.B. innerhalb homologer Reihen, können quantitative Aussagen, die entweder den Inhibitorbedarf eines bestimmten Brenngases oder die Wirksamkeit eines Inhibitors betreffen, gemacht werden. Beim Wechsel von einem Brenngas zu einem anderen ergeben sich nicht nur Veränderungen in der Höhe der Peak-Konzentration, sondern auch z.T. erhebliche Verschiebungen der relativen Wirksamkeit der einzelnen Additive. Die Ursache hierfür ist wohl in einer Veränderung der chemischen Reaktionsstruktur zu suchen.

Ein weiterer Grund, warum empirische Ansätze, wie sie von Fristrom /87/ für die laminare Flammengeschwindigkeit vorgeschlagen werden, für die Eingrenzung des Explosionsbereichs nicht anwendbar sind, liegt in der sehr viel größeren experimentellen Schwankung, der Messungen von Explosionsgrenzen unterworfen sind. Zur Erläuterung hierfür dient Abb. 5.1.2.4.-1. In ihr werden die Peak-Konzentrationen an CF_3Br und CF_2ClBr, die von verschiedenen Autoren jeweils für das gleiche Brenngas ermittelt wurden, in einer Art Paritätsdiagramm gegeneinander aufgetragen.

Geht man davon aus, daß sich die Inhibitorwirksamkeit additiv aus Beiträgen der beteiligten Atome zusammensetzt, so sollte CH_3ClBr, also Halon 1211, eine überlegene Wirkung aufweisen. Betrachtet man jedoch die Meßpunkte in Abb. 5.1.2.4.-1 in der Gesamtheit, so stellt man fest, daß sie sich um die 45°-Linie gruppieren, die Effektivität beider Additive also ungefähr gleich ist.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe, die außer den wirksamen Chlor-, Brom- oder Jodatomen noch vorwiegend Wasserstoff enthalten, müssen von Überlegungen der beschriebenen Art ohnehin ausgenommen werden. Wie die vorliegenden Untersuchungen gezeigt haben bzw. wie bereits aus anderen Veröffentlichungen bekannt ist, sind CH_3Cl, CH_3Br und CH_3J, ferner CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 brennbare Substanzen, die bei Auf-

bringung einer ausreichenden Zündenergie ein Brenngas-Luft-Gemisch nicht inertisieren können. Möglicherweise kann diese Aussage auch auf CH_2ClBr und auf einige C_2-Halone ausgedehnt werden.

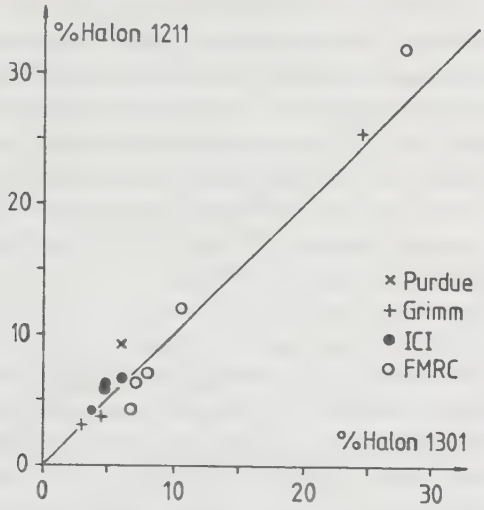


Abb. 5.1.2.4.-1: Vergleich der Wirksamkeit von Halon 1301 und Halon 1211 durch Messungen der Purdue Research Foundation /13/, von Grimm /17/, ICI /15/ und FMRC /16/.

Abgesehen von Fragen der Toxikologie und der Handhabung sollten aus sicherheitstechnischen Erwägungen für Inertisierungssysteme immer Halone verwendet werden, bei denen alle H-Atome durch Halogene ersetzt sind. Für diese kann davon ausgegangen werden, daß Fluor nur einen inerten Beitrag leistet und die inhibierende Wirksamkeit in der Reihenfolge Chlor - Brom - Jod zunimmt.

Eine sichere Aussage, wie sich die Vergrößerung der Zahl von z.B. Bromatomen in einem Inhibitormolekül auswirkt, kann aufgrund eigener Untersuchungen nicht gemacht werden. Es stehen lediglich die Zahlen der Purdue-Experimente /13/ zur Verfügung. Nach diesen erbrachte der Übergang von CF_3Br auf CF_2Br_2 eine Erhöhung des Inhibitor-Index I_E von 3,36 auf 4,88. Bei Zufügung eines weiteren Br-Atoms stagniert I_E jedoch ($CFBr_3$: I_E = 4,77).

5.1.3. Zusammenfassung der Ergebnisse der Explosionsgrenzenbestimmung

Der Vergleich der in der Standardapparatur nach DIN 51 649 bestimmten Explosionsgrenzen von Zweistoff- und Dreistoff-Gemischen mit Literaturwerten zeigt, daß die Standard-Methode gut zur Festlegung von sicheren Grenzwerten für Brenngas-Inhibitor-Luft-Systeme geeignet ist. Die CF_3Br-Peak-Konzentration für Methan erreicht den in der Mason Jar-Apparatur bestimmten Du Pont-Wert /14/ von 9% fast exakt, wenn man bedenkt, daß die Du Pont-Werte jeweils auf volle 0,5% aufgerundet wurden. Alle anderen verfügbaren Vergleichswerte werden nach oben übertroffen.

Auch die bekannten in den Tabellen von Nabert und Schön /1/ und Zabetakis /11/ aufgeführten Zweistoff-Explosionsgrenzen werden bei der vorliegenden Methode erweitert. Gegenüber Nabert/Schön ergeben sich an der unteren Explosionsgrenze ungefährt - 20%, an der oberen Explosionsgrenze ca. + 10% des Tabellenwertes. Ringversuche mit der neuen Standardmethode /135/ haben keine so großen Abweichungen erbracht. Die Differenzen sind wahrscheinlich in einer Veränderung gewisser apparativer Details gegenüber der Normmethode zu suchen. Diese sind die Verwendung eines anderen Zündtrafos (10 kV, 25 mA gegenüber 14 kV, 20 mA), einer anderen Druckentlastung (federbelasteter Deckel gegenüber Glas- oder Gummistopfen) und möglicherweise eine andere subjektive Auffassung des Zündkriteriums. Die Vorteile des Zündgefäßes liegen darin, daß es, bei Verwendung entsprechender leistungsfähiger Durchflußmeß- und Regelgeräte, verbunden evtl. mit einer schnellen und genauen Analytik, eine rasche Versuchsfolge erlaubt. Das Gefäß ist relativ billig, vergleichsweise einfach herzustellen und nach kurzer Einarbeitung von einem Laboranten einfach zu bedienen. Für Firmen oder Körperschaften, die auf die Kenntnis von Explosionsgrenzen bislang unbekannter Gase oder Gasgemische angewiesen sind, bietet sich das Verfahren im Sinne eines Schnelltests, der obendrein sehr "sichere" Werte liefert, an. Ein analoges Verfahren stellt die Hartmann-Apparatur zur Bestimmung von Staub-Explosionsgrenzen dar /8/.

Die grundsätzlichen Nachteile des Verfahrens ergeben sich ebenfalls aus seiner Einfachheit. So ist der Temperaturbereich auf 20°C bis ca. 200°C beschränkt, der Druckbereich (Normaldruck) kann überhaupt nicht variiert werden. In der Praxis sind jedoch häufig Meßwerte bei gegenüber Umgebungsverhältnissen veränderten Bedingungen erforderlich. Trotz der Anwendung ergänzender thermoelektrischer oder optischer Methoden wird ein objektives und physikalisch meßbares Zündkriterium schmerzlich vermisst. Das Fehlen eines solchen Kriterium steht z.B. der rechnergesteuerten Automatisierung des Verfahrens entgegen.

Da herkömmliche Verfahren zur Bestimmung der Explosionsgrenzen, die auf druckfesten Autoklaven beruhen, weiterhin zur Messung der Kenngrößen maximaler Druckanstieg bzw. maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit, deren Kenntnis für die sicherheitstechnische Auslegung von Chemieanlagen unerläßlich ist, verwendet werden, kann die Standardmethode nach DIN 51 649 nur ein additives Verfahren, das ausschließlich für grenznahe Gemische geeignet ist, darstellen.

Für eine Reihe von Inhibitoren, die bislang als sichere Löschmittel angesehen wurden, konnte gezeigt werden, daß eine Erhöhung der Zündenergie das Verhalten des Additivs zu einem zusätzlichen Brennstoff hin verändert. Für praktische Anwendungen sind daher Inhibitoren vorzuziehen, bei denen alle Wasserstoffatome durch Halogene ersetzt sind.

Eine ausführliche Betrachtung von Literaturresultaten zeigt, daß die von der Firma Du Pont für Halon 1301 /14/ ermittelten Grenzwerte die wohl beste Sammlung von Inertisierungsdaten darstellt. Aus diesen und anderen Meßwerten können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Die meisten Kohlenwasserstoffe erfordern durchwegs einheitliche Inertisierungskonzentrationen von 8 - 9,5 Vol% Halon 1301 und Halon 1211. Ebenfalls in diesem Bereich liegt eine Reihe organischer Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen.

- Halogenhaltige Verbindungen, CO, NH_3 und Aromaten erfordern im allgemeinen geringere Inertkonzentrationen.

- Die erhöhten Peak-Konzentrationen von Ethylen, Acetylen, Schwefelkohlenstoff und in einigen Fällen Wasserstoff können durch Zusammenhänge der Peak-Konzentration mit anderen sicherheitstechnischen Kenngrößen erklärt werden.

- Keine vollständige Erklärung gibt es bislang für die sehr hohen Grenzwerte der Verbindungen Methanol, Dimethylether, Diethylether, Ethylenoxid und Wasserstoff. Im Falle des Ethylenoxids mag der explosible Selbstzerfall für die hohe notwendige Halonkonzentration verantwortlich sein. In jedem Fall liegt wohl eine Veränderung der Reaktionsstruktur vor. Denkbar ist, daß bei der Verbrennung der fraglichen Verbindungen eine größere Konzentration an reaktiven Radikalen, also z.B. OH· auftritt.

Bei veränderter Brenngaszusammensetzung und gegenüber den üblichen Testbedingungen veränderten Randbedingungen (Druck, Temperatur, Zündenergie, Gefäßdimensionen, Wandmaterial) sollte der kritische Explosionsbereich von Anwenderseite in jedem Fall überprüft werden.

Im betrachteten Temperaturbereich bis 200°C ergibt sich ein linearer Anstieg der Peak-Konzentration, sofern keine kalten Flammen auftreten.

5.2. Flammengeschwindigkeiten

5.2.1. Darstellung der experimentellen Ergebnisse

5.2.1.1. Systeme mit Wasserstoff als Brenngas

5.2.1.1.1. Halone

Bei den in Verbindung mit Wasserstoff untersuchten Halonen handelt es sich um CF_3Cl, CF_3Br und CH_3J. CF_3Br wurde bei fünf Brenngaskonzentrationen (29, 37, 45, 53 und 61% H_2) und drei Temperaturniveaus des Frischgases (20, 70 und 120°C, bei 45% H_2) untersucht, der Einfluß von CH_3J wurde bei den letztlich interessanten Konzentrationen 29 und 45% H_2 vermessen. 29% H_2 stellt annähernd die stöchiometrische Konzentration dar (C/C_{st} = 0,980) und 45% H_2 ist ungefähr die Wasserstoffkonzentration, für die sich die maximale Flammengeschwindigkeit erzielen läßt. CF_3Cl wurde zum Vergleich mit CF_3Br bei 45% H_2 untersucht (siehe Abb. 5.2.1.1.-1 bis -4).

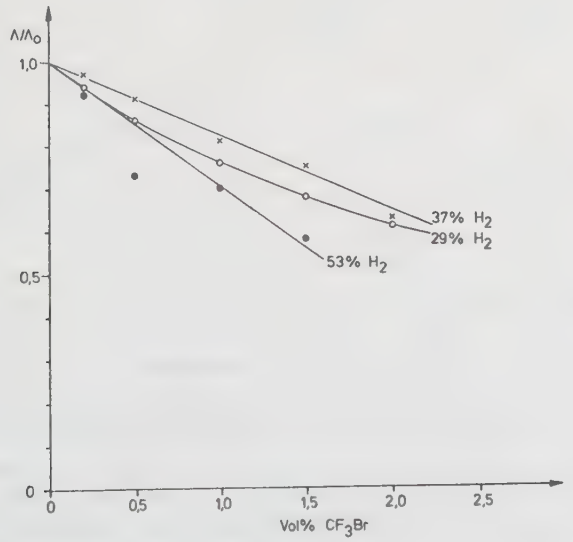


Abb. 5.2.1.1.-1: Einfluß von CF_3Br auf H_2-Luft-Gemische

Bei allen hier angesprochenen Versuchen wurde die angegebene Wasserstoffkonzentration für das inhibitorfreie Wasserstoff-Luft-Gemisch berechnet. Der Inhibitoranteil wurde also als inerter Bestandteil angesehen. Obwohl dies nicht ganz korrekt ist, da ja der beteiligte Kohlenstoff zu CO_2 und die Halogene z.B. zu HF reagieren, kann dieses Verfahren näherungsweise angewandt werden, da die Einflüsse auf die Stöchiometrie noch gering sind. Die sich ergebenden geringfügigen Änderungen der absoluten H_2-Konzentration sind gerade bei 45% Wasserstoff unkritisch, da die Flammengeschwindigkeit ein flaches Maximum durchläuft.

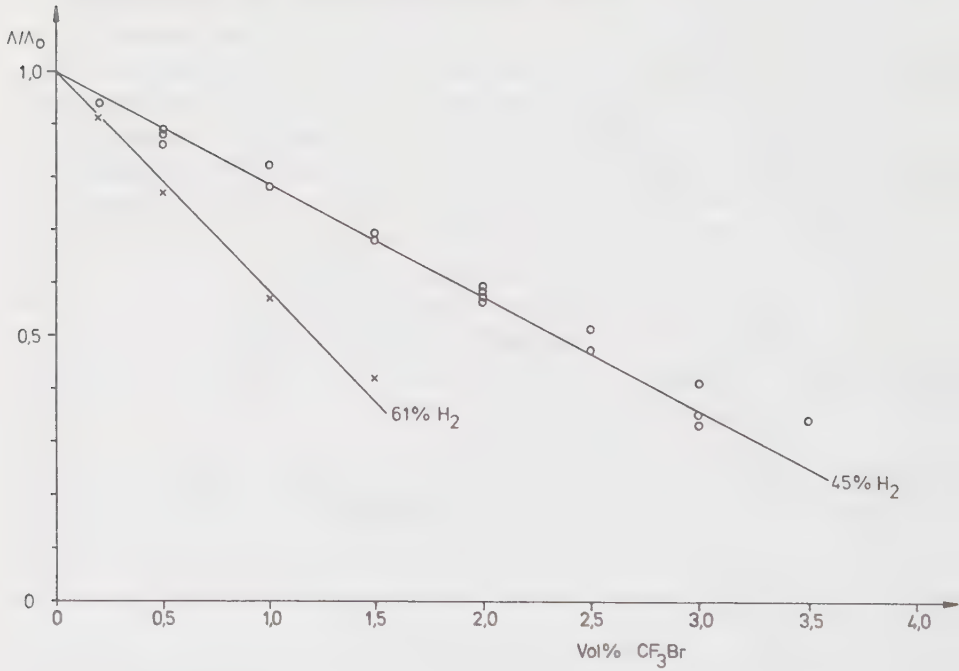


Abb.5.2.1.1.-2: Einfluß von CF_3Br auf fette H_2-Luft-Gemische

Wie die Abbildungen 5.2.1.1.-1 und 5.2.1.1.-2 für CF_3Br zeigen, nimmt ab 37% H_2 die Flammengeschwindigkeit linear mit der Additivkonzentration ab. Bei höheren Inhibitorkonzentrationen flacht sich der Verlauf für alle überstöchiometrischen Konzen-

trationen dann ab, es ergibt sich also ein ähnlicher Verlauf wie bei 29% H_2. Ein Auslöschen der Flammen konnte auch bei hohen Additivkonzentrationen nicht beobachtet werden, sie brennen als Diffusionsflammen weiter. Die laminare Flammengeschwindigkeit ist hierbei nicht mehr feststellbar.

Abb. 5.2.1.1.-3 zeigt, daß auch bei CH_3J die Flammengeschwindigkeit linear abnimmt. Ebenso wie bei CF_3Br ist hier die inhibierende Wirkung bei fetten Gemischen stärker.

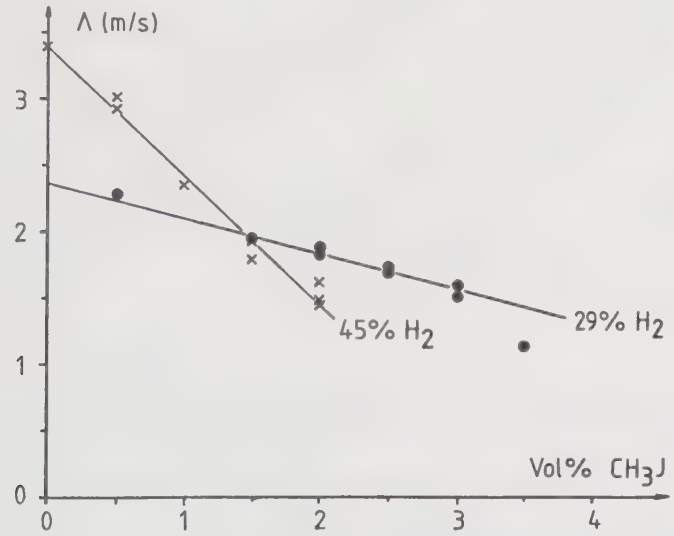


Abb. 5.2.1.1.-3: Einfluß von CH_3J auf H_2-Luft-Gemische.

Der Verlauf der Flammengeschwindigkeit im Falle von CF_3Cl als Additiv ist in der zusammenfassenden Abbildung 5.2.1.1.-4 enthalten. Als einziger Inhibitor zeigt CF_3Cl einen mit der Konzentration zunehmenden Einfluß. Die Abbildung zeigt auch, daß die Wirksamkeit der betrachteten Halone in der Reihe $CF_3Cl < CF_3Br < CH_3J$ zunimmt, obwohl die relative Effektivität der beiden erstgenannten ab ca. 2 Vol% ziemlich ausgeglichen ist.

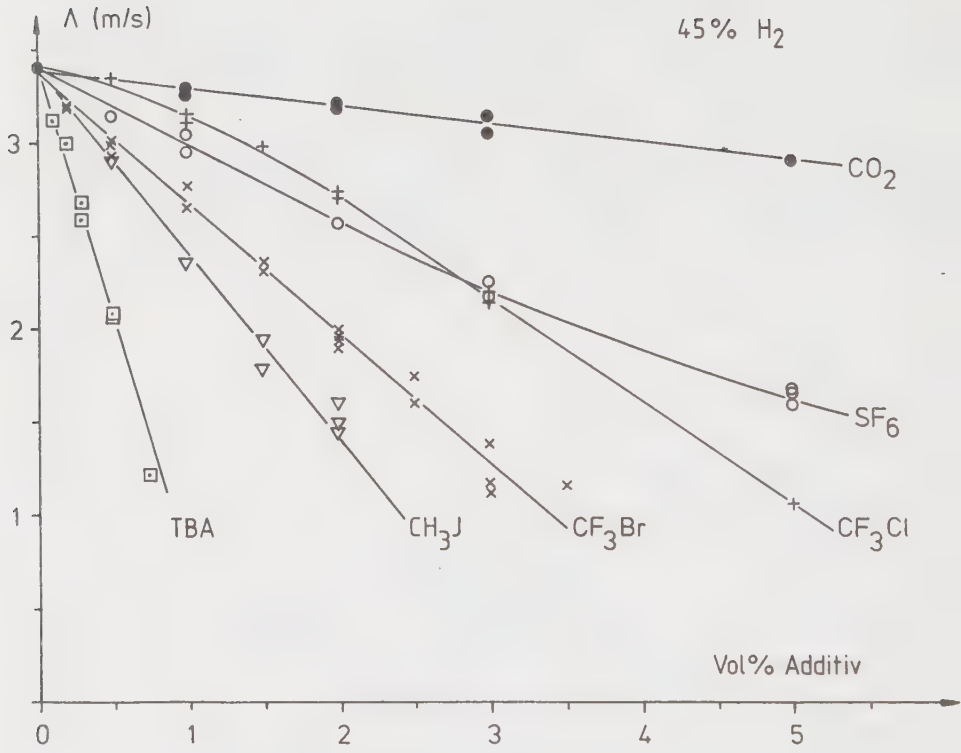


Abb. 5.2.1.1.-4: Zusammenfassende Darstellung der Wirksamkeit verschiedener Inhibitoren bei 45% H_2

Die Flammen ließen sich gut auf dem 6,25 mm-Brenner stabilisieren. Eine Ausnahme bilden die sehr gehaltvollen Mischungen von 53 und 61% H_2, wo schnell gestörte Flammen auftraten. Eine solche Störung äußert sich in einer Einkerbung des Flammenkegels, dessen Spitze sich aufspaltet und in einer unruhigen, häufig von einem Pfeifton begleiteten Verbrennung. Mit bloßem Auge kann man mehrere übereinanderliegende Reaktionszonen sehen, während sich die Flamme in der Schlierenoptik nur noch als diffuses Gebilde erkennen läßt.

Die bei reinen Wasserstoffflammen nicht sichtbare Verbrennungszone wird mit steigendem Additivanteil besser sichtbar und erhält einen blauen, in der Nachverbrennungszone rötlichen Farbton.

Hoch mit Additiv beladene Flammen "rußen", scheiden am Brenner flüssige Rückstände ab, die selbst Edelstahl angreifen und weisen bei niedrigen Flammengeschwindigkeiten einen starken Wandeinfluß auf, so daß die Grenze des Meßbereichs oft schnell erreicht wird.

5.2.1.1.2. Inertgase und SF_6

Inertgase weisen auch über einen großen Konzentrationsbereich einen linearen Zusammenhang zwischen Flammengeschwindigkeit und Inertgasanteil auf. Anders als bei den Halonen ist die Wirkung für verschiedene Brenngaskonzentrationen hier jedoch ausgeglichen. Abb. 5.2.1.1.-5 zeigt den Vergleich von N_2 und CO_2 für 29 bzw. 45% H_2.

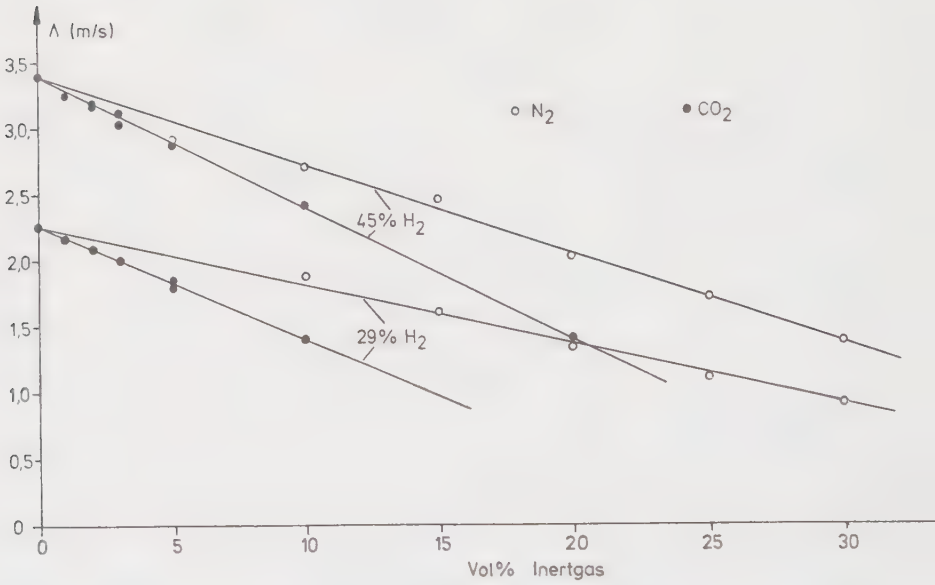


Abb. 5.2.1.1.-5: Einfluß der Inertgase N_2 und CO_2 auf die Flammengeschwindigkeit von H_2-Luft-Gemischen

Die größere Wirksamkeit von CO_2 wird aus der Auftragung deutlich. Zusammen mit SF_6 ist der CO_2-Einfluß in Abb. 5.2.1.1.-4 mit eingezeichnet. SF_6, das mit H_2 stabile, leuchtend blaue Flammen bildet, ist bei niedrigen Konzentrationen am wirksamsten. Bei höheren Anteilen flacht sich die Kurve deutlich ab.

5.2.1.1.3. Oxogenate

Der Einfluß von tertiärem Butanol (TBA) wurde exemplarisch für eine Brenngaskonzentration von 45% H_2 untersucht. Die Flammengeschwindigkeit wird von TBA stärker herabgesetzt, als von allen anderen untersuchten Additiven. Die Auftragung in Abb. 5.2.1.1.-4 ist jedoch nicht besonders aussagekräftig, da hier durch die Zugabe des brennbaren TBA das Gemisch in die Richtung der oberen Explosionsgrenze verschoben wird.

Eine Untersuchung, die auch "optimale" Zusammensetzungen berücksichtigt, wurde am System H_2-Methyl-tert.-Butylether (MTBE) vorgenommen.

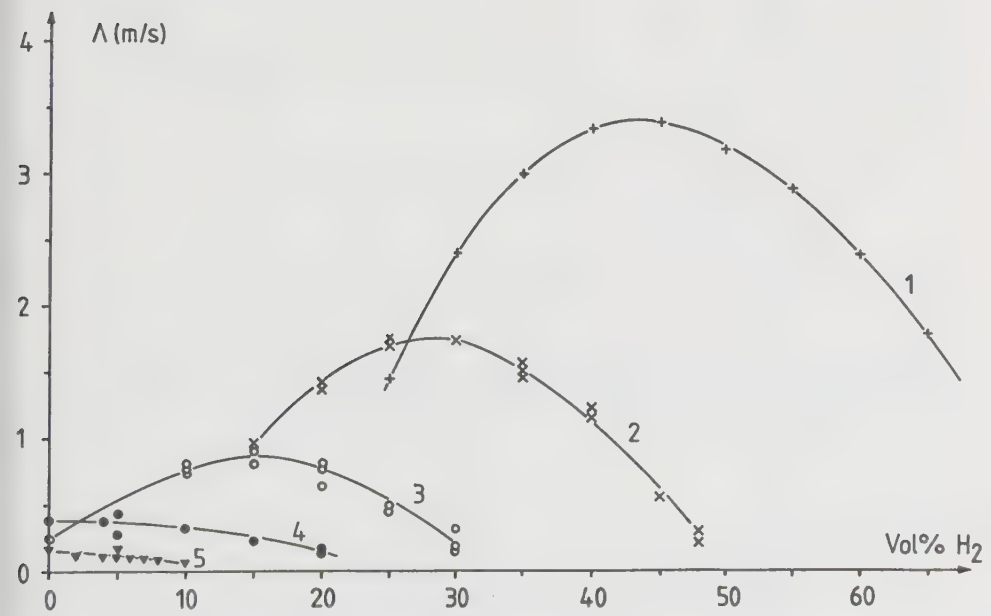


Abb. 5.2.1.1.-6: Flammengeschwindigkeit von H_2-MTBE-Luft-Gemischen 1: H_2-Luft ; 2: 1 Mol% MTBE ; 3: 2 Mol% MTBE ; 4: 3 Mol% MTBE ; 5: 4 Mol% MTBE

In Abb. 5.2.1.1.-6 wird die Flammengeschwindigkeit von H_2-Flammen in Abhängigkeit von verschiedenen MTBE-Zusätzen dargestellt. Bereits bei 1 Mol% MTBE wird die maximale Flammengeschwindigkeit von H_2-Luft halbiert, ab 3 Mol% MTBE wird die Verbrennung ausschließlich vom Additiv bestimmt.

Die Untersuchung am genannten System wird durch die Messung der laminaren Flammengeschwindigkeit des reinen MTBE ergänzt.

In Abb. 5.2.1.1.-7 erkennt man, daß die Flammengeschwindigkeit sehr steil auf den Maximalwert von ca. 0,4 m/s ansteigt und ebenso rasch wieder auf einen Plateauwert von unter 0,1 m/s abfällt. Vom Bereich des Maximums bis ca. 3,5 Mol% MTBE wurde die Messung der Flammengeschwindigkeit durch das Auftreten gestörter Flammen erschwert. Bei geeigneter Wahl von Konzentration und Durchsatz ließen sich diese Störungen zu regelmäßigen, zellulären Strukturen stablisieren. Die Flamme wies dabei mehrere, gleichmäßig über den Umfang verteilte Einkerbungen auf.

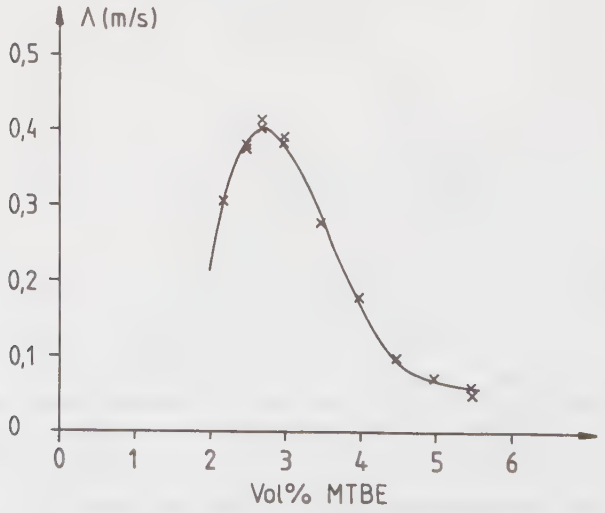


Abb. 5.2.1.1.-7: Flammengeschwindigkeit von MTBE-Luft-Gemischen

Den Verlauf der laminaren Flammengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Brenngases zeigt Abb. 5.2.1.1.-8. Es zeigt sich, daß MTBE die Flammengeschwindigkeit des Gesamtsystems über fast den gesamten Konzentrationsbereich beherrscht.

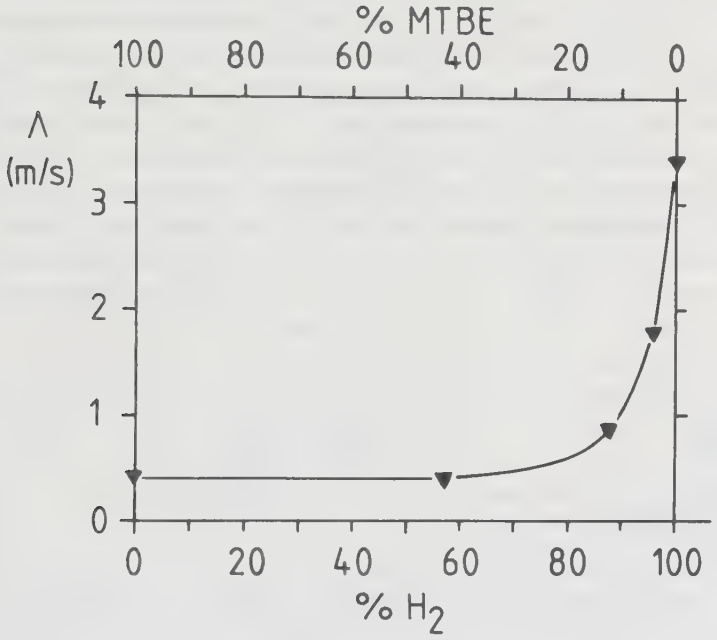


Abb. 5.2.1.1.-8: Verlauf der Flammengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Brenngaszusammensetzung im System H_2-MTBE-Luft

5.2.1.2. Systeme mit Methan als Brennstoff

5.2.1.2.1. Halone und SF_6

Die im Zusammenhang mit Methan untersuchten Halone waren CH_2Br_2, $CHBr_3$, CF_3Br, CF_2Br_2, CH_3J, CCl_4 und SF_6. Die Inhibierungsversuche wurden im allgemeinen in dem Konzentrationsbereich gemacht, in dem sich stabile Flammen realisieren ließen. Die Additive CF_3Br, $CHBr_3$ und SF_6 wurden lediglich bei 9,5% CH_4, also bei der stöchiometrischen Konzentration untersucht. Vor allem im Bereich niedriger Brenngas- und hoher Inhibitorkonzentrationen erwies sich die Stabilisierung der Flammen als schwierig, dies umso mehr, je größer der Halogenanteil des Inhibitors war. Die bei Wasserstoffflammen gemachten Beobachtungen treffen in ähnlicher Form auch für Methan zu. Abb. 5.2.1.2.-1 zeigt die Ergebnisse für die Halone und SF_6 bei 9,5% CH_4 (bezogen auf inhibitorfreies Gemisch).

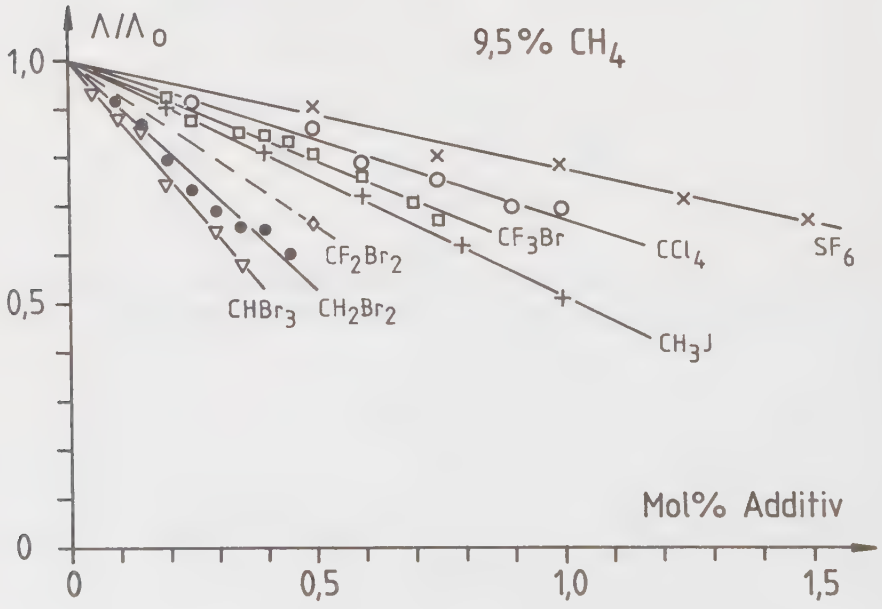


Abb. 5.2.1.2.-1: Wirksamkeit von Halonen und SF_6 für 9,5% CH_4

In dem untersuchten Konzentrationsbereich der Inhibitoren erfolgt die Abnahme der Flammengeschwindigkeit noch linear. Mit größerem Additivanteil verflachen sich die Kurven zusehends. Es gibt jedoch für alle betrachteten Inhibitoren einen Konzentrationsbereich, in dem sich die Abnahme der Flammengeschwindigkeit durch eine lineare Funktion approximieren läßt. Die Größe dieses Bereichs ist von der Wirksamkeit des Additivs abhängig. Nach Fristrom /87/ wird der Inhibitor-Index aus dem linearen Teil der Kurve bestimmt. Der nichtlineare Verlauf ist letztendlich uninteressent: Die weitere Verfolgung der Flammengeschwindigkeit stößt auf ihre meßtechnischen Grenzen und die Bestimmung der Explosionsgrenze ist wegen der starken Wandeinflüsse, des nichtlinearen Verlaufs und der erheblichen Streuung der Meßwerte weder auf direktem noch auf indirektem Wege möglich.

Die Abb. 5.2.1.2.-2 und 5.2.1.2.-3 zeigen den Verlauf der Flammengeschwindigkeit im gesamten brennbaren Bereich für mehrere Niveaus von CCl_4 bzw. CH_3J. Die abgebildeten Kurven wurden nach dem in Kapitel 4.2. beschriebenen Verfahren aus zahlreichen Einzelmessungen v.a. bei fest eingestellten Brenngaskonzentrationen gewonnen.

Im Falle der zweiten Abbildung fällt deutlich auf, daß die maximale Flammengeschwindigkeit für steigende CH_3J-Konzentrationen immer weiter zu mageren CH_4-Gemischen verschoben wird. Dies deutet auf eine Funktion von Jodmethan als weiterem Brennstoff hin. Es gelang jedoch nicht, Gemische zu zünden oder Flammen durch langsames Verstellen der Mischungsverhältnisse zu stabilisieren, die jenseits der 8% CH_4 lagen.

Bei beiden untersuchten Systemen ergab sich das Problem, daß die Meßwerte für 12,5 und 13 Vol% CH_4 bei mittleren und hohen Additivkonzentrationen aus den erwähnten Stabilitätsgründen nicht mehr sicher ermittelt werden konnten.

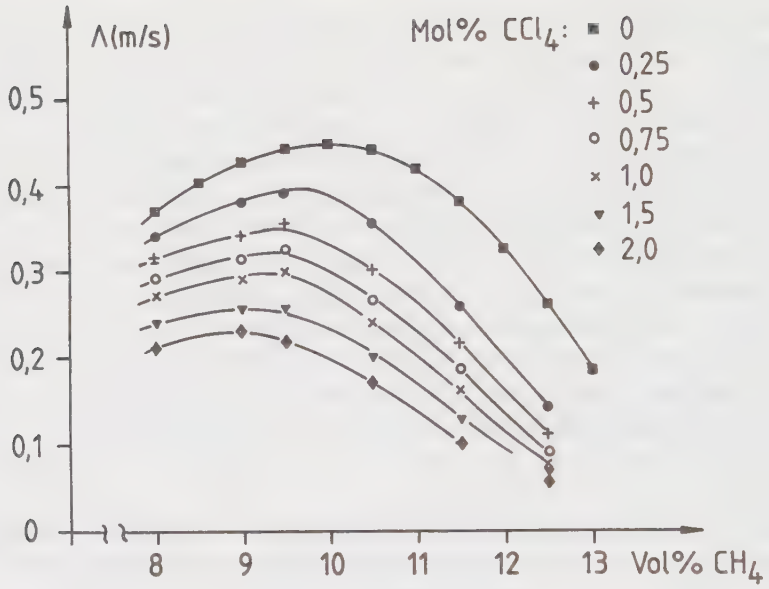


Abb. 5.2.1.2.-2: Flammengeschwindigkeit von CH_4-CCl_4-Luft-Gemischen

Wegen äußerst instabiler Flammen konnte für CF_2Br_2 keine Auftragung wie oben erzielt werden. Nur für 9 - 13 Vol% CH_4 und einen fest eingestellten Anteil an 0,5 Vol% CF_2Br_2 ließen sich einigermaßen gesicherte Werte bestimmten (Tabelle 5.2.1.2.-1).

Vol% CH_4	9	10	11	12	13
Λ(m/s)	0,325	0,25	0,17	0,13	0,095

Tabelle 5.2.1.2.-1: Flammengeschwindigkeit des Systems CH_4-CF_2Br_2-Luft für 0,5 Vol% CF_2Br_2 und verschiedene CH_4-Konzentrationen.

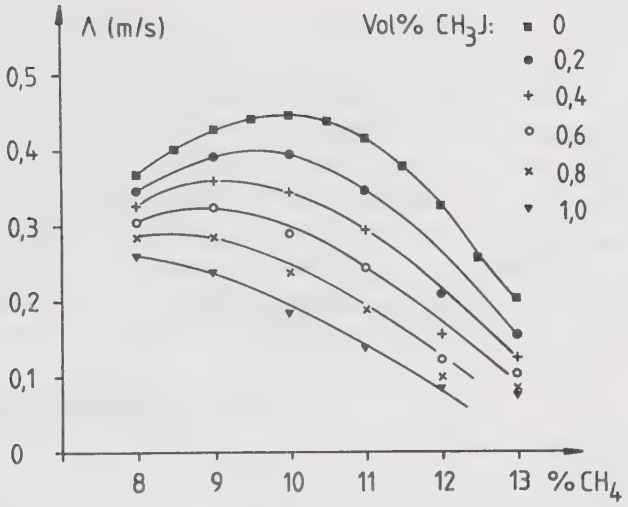


Abb. 5.2.1.2.-3: Flammengeschwindigkeit von CH_4-CH_3J-Luft-Gemischen (Brenngaskonzentration in Vol%)

Im Falle von CH_2Br_2 wurden neben den in Abb. 5.2.1.2.-1 enthaltenen Werten für 9,5 Vol% CH_4 auch Messungen bei 8 und 10,5 Vol% CH_4 angestellt. Die Ergebnisse finden sich in Abb. 5.2.1.2.-4.

Die weiteren Additive wurden nur bei 9,5% CH_4 untersucht. Eigene Experimente mit Inertgasen waren nicht nötig, da die Arbeit von Schmidt /25/ bereits die Ergebnisse von CO_2, N_2 und H_2O in Verbindung mit Methan enthält.

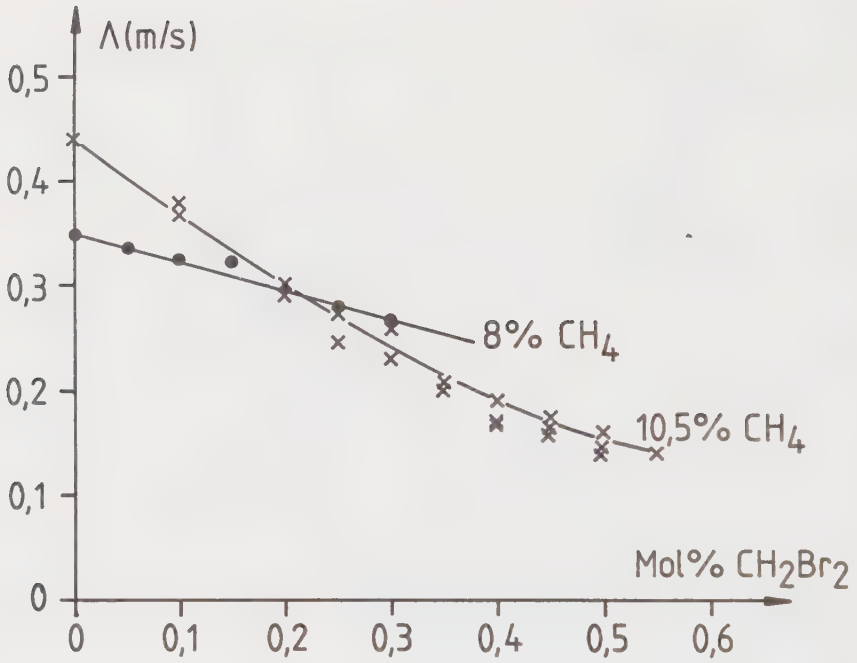


Abb. 5.2.1.2.-4: Flammengeschwindigkeit von CH_4-CH_2Br_2-Luft-Gemischen bei 8 und 10,5% CH_4

5.2.1.2.2. Promotoren (N_2O und CH_3NO_2)

Bei den Experimenten zur Bestimmung der Explosionsgrenzen des Systems CH_4-N_2O-Luft war eine Zunahme der Explosionsenddrücke bei der Zugabe von N_2O festgestellt worden. Da der maximale Explosionsdruck und die Flammengeschwindigkeit miteinander korreliert sind, konnte die Zunahme der Brisanz des Gemischs auch durch die Messung der Flammengeschwindigkeit experimentell erfaßt werden. Das genannte System wurde systematisch vermessen, wobei sich Flammengeschwindigkeitskurven der Art von Abb. 5.2.1.2.-5 ergaben.

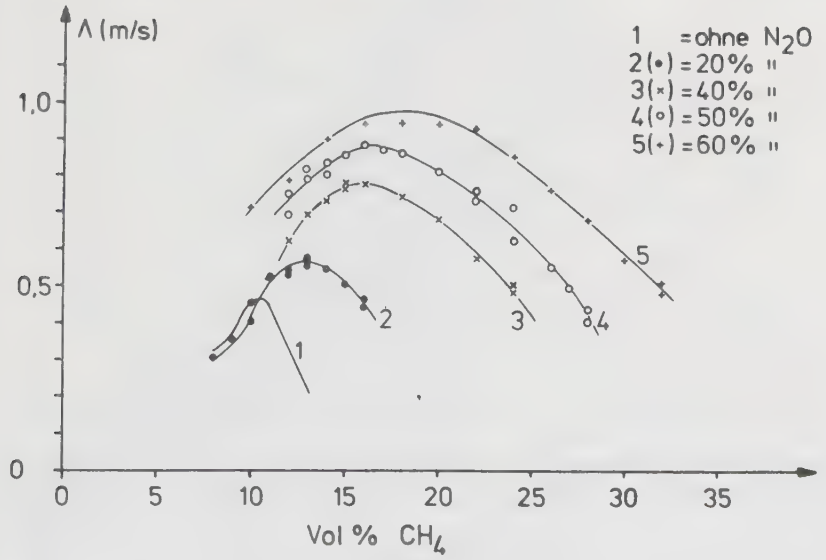


Abb. 5.2.1.2.-5: Flammengeschwindigkeit von CH_4-N_2O-Luft-Gemischen in Abhängigkeit von der CH_4-Konzentration für fest eingestellte N_2O-Niveaus.

Die Abbildung zeigt, daß der Explosionsbereich vor allem zu hohen CH_4-Konzentrationen erweitert wird, wobei die maximale Flammengeschwindigkeit stark zunahm. Aus diesen und weiteren Experimenten /148/ ergab sich das in Abb. 5.2.1.2.-6 gezeigte "Höhenlinien-

profil". Die maximale Flammengeschwindigkeit nimmt dabei annähernd direkt proportional zum Gewichtsanteil an Sauerstoff im Gesamtoxidans zu.

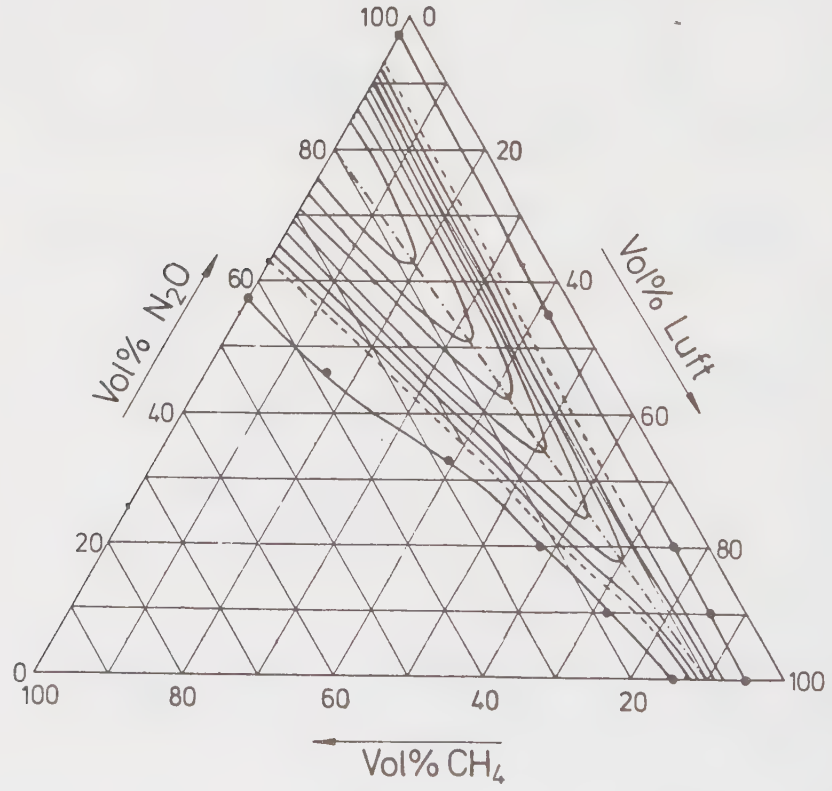


Abb. 5.2.1.2.-6: Flammengeschwindigkeit von CH_4-N_2O-Luft-Gemischen. Die Linien gleicher Flammengeschwindigkeit sind als Höhenlinien in das Diagramm eingezeichnet. Die äußere Linie (mit den Meßpunkten) markiert die Explosionsgrenzen, die teilweise gestrichelte Linie bezeichnet Punkte mit der Flammengeschwindigkeit 0,3 m/s. Der Abstand der Linien beträgt 0,1 m/s, der innerste Kurvenzug vereinigt also Punkte der Flammengeschwindigkeit 1,0 m/s.

Für obige Darstellung war auch die Feststellung der Flammengeschwindigkeit von reinen CH_4-N_2O-Flammen nötig gewesen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 5.2.1.2.-7 enthalten. Die maximale Flammengeschwindigkeit beträgt 1,1 m/s und wird bei der stöchiometrischen Konzentration erreicht.

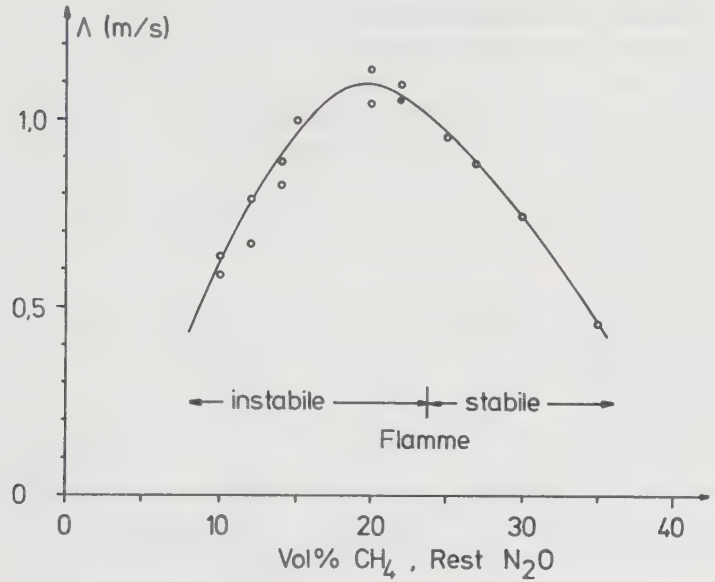


Abb. 5.2.1.2.-7: Flammengeschwindigkeit von CH_4-N_2O-Gemischen

CH_4-N_2O-Luft- und im besonderen Maße CH_4-N_2O-Mischungen weisen bei bestimmten Zusammensetzungen ein Verhalten auf, wie es auch bei MTBE-Luft- und manchen Brenngas-Halon-Luft-Flammen beobachtet wurde. Im unterstöchiometrischen Bereich ergeben sich aufgespreizte, unruhig mit einem durchdringenden Pfeifton brennende Flammenkegel.

Die Zugabe von bis zu 5 Mol% Nitromethan zu Methan-Luft-Gemischen ergab keine Erhöhung der laminaren Flammengeschwindigkeit. Es wurde lediglich Methan durch Nitromethan als Brennstoff ersetzt. Eine typische Promotorwirkung konnte für diese Kombination also nicht gefunden werden.

5.2.2. Einfluß der Ausgangstemperatur

Um den Einfluß einer höheren Vormischtemperatur des unverbrannten Frischgases auf die Wirksamkeit der Inhibierungsreaktion festzustellen, wurde eine Versuchsreihe mit 45% H_2-CF_3Br-Luft-Gemischen bei 70°C und 120°C Brennertemperatur angestellt. In Abb. 5.2.2.-1 werden die Ergebnisse zusammengefasst.

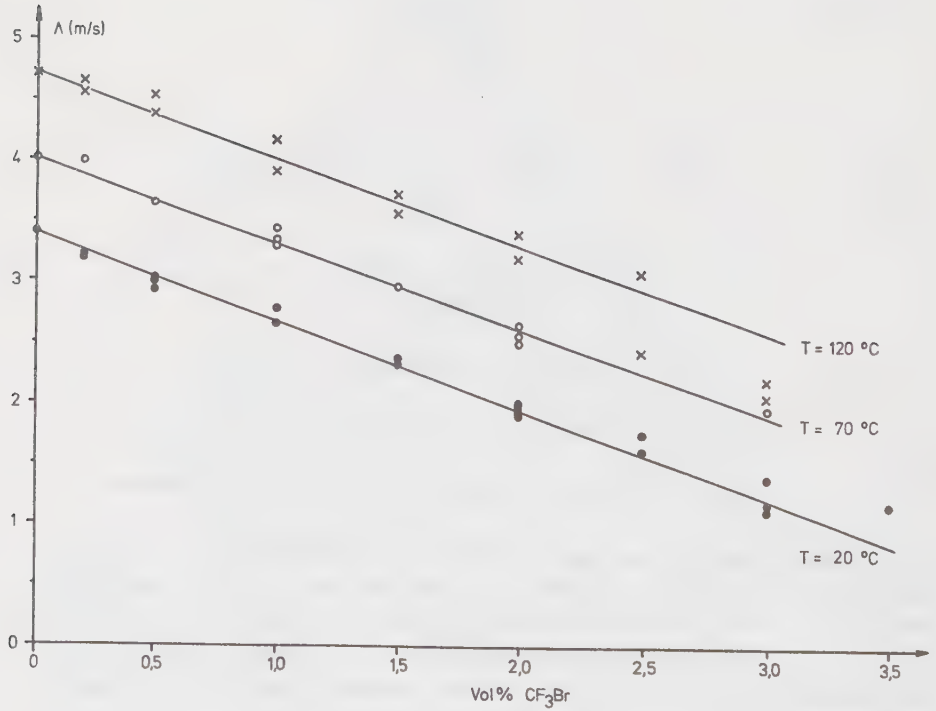


Abb. 5.2.2.-1: Einfluß der Ausgangstemperatur auf die Flammengeschwindigkeit von H_2-CF_3Br-Luft-Gemischen (45% H_2)

Auch für die höheren Temperaturen wurde im betrachteten Konzentrationsbereich des Inhibitors ein linearer Zusammenhang zwischen

Flammengeschwindigkeit und Inhibitorkonzentration gefunden. Erschwert wurden die Messungen durch die Störung der Flamme durch Konvektionseffekte bei 120°C, die von der heißen Oberfläche des Brennerthermostaten herrührten und denen auch durch eine Isolationsschicht nicht völlig beizukommen war.

Der nahezu parallele Verlauf der mit Hilfe der linearen Regression ermittelten Ausgleichsgeraden in Abb. 5.2.2. bedeutet auch, daß die Wirksamkeit des Inhibitors mit steigender Temperatur abnimmt. Da die Flammengeschwindigkeit der reinen Flammen Λ_o ansteigt, sinkt der Wert $(\Lambda_o-\Lambda) / \Lambda_o$ ab. Die Meßwerte für den relativen Abfall der Flammengeschwindigkeit und den Inhibitorindex werden in Tabelle 5.2.2.-1 aufgelistet.

Temperatur (°C)	$1 - \Lambda / \Lambda_o$	I_v	log I_v	$1/T\ (K^{-1})$
120	0,46	1,76	0,25	$2,54 \cdot 10^{-3}$
70	0,54	2,07	0,32	$2,92 \cdot 10^{-3}$
20	0,65	2,49	0,40	$3,41 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5.2.2.-1: Abnahme der Inhibitorwirksamkeit mit steigender Flammentemperatur

Trägt man die obigen Ergebnisse in einer Art Arrheniusdiagramm auf (Abb. 5.2.2.-2), so erhält man eine Gerade, die die Bestimmung der Inhibitorwirksamkeit des Systems durch Interpolation oder Extrapolation in einem gewissen Temperaturbereich gestattet.

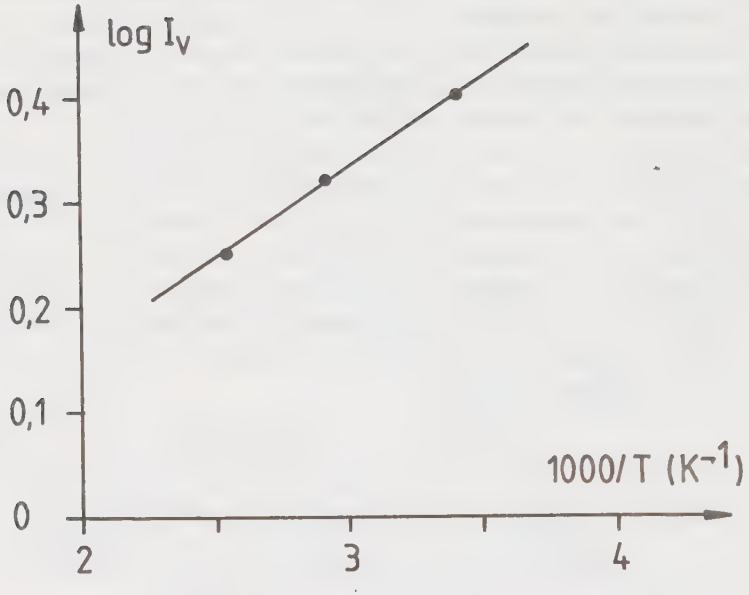


Abb. 5.2.2.-2: Einfluß der Ausgangstemperatur auf die Wirksamkeit von CF_3Br im System H_2-CF_3Br-Luft (45% H_2).

Mit Hilfe des empirischen Ansatzes

$$\Lambda = z' \cdot T^{l} \cdot x_B^{m} \cdot (1-x_B)^{n}$$

der nach Schmidt /25/ die Flammengeschwindigkeit reiner Brenngas-Luft-Flammen beschreibt, kann die Flammengeschwindigkeit inhibierter Flammen durch Ergänzung der Formel durch die Inhibitorwirksamkeit abgeschätzt werden. Die Konstanten z', l, m und n betragen für Wasserstoff:

$z' = 1{,}343 \cdot 10^{-2}$ m/s ; l = 1,462
m = 1,811 ; n = 2,372
(T in K)

5.2.3. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Flammengeschwindigkeitsmessungen

5.2.3.1. Charakterisierung der Wirksamkeit von Additiven

Die zusammenfassenden Abbildungen 5.2.1.1.-4 und 5.2.1.2.-1 zeigten bereits den unterschiedlich starken Einfluß verschiedener Additive auf Wasserstoff-Luft und Methan-Luft-Flammen. Um Verzerrungen durch das Meßverfahren auszuschalten, wird im allgemeinen eine dimensionslose Darstellung gewählt. Für die Wasserstoffflammen wird eine solche Auftragung in Abb. 5.2.3.1.-1 nachgeliefert.

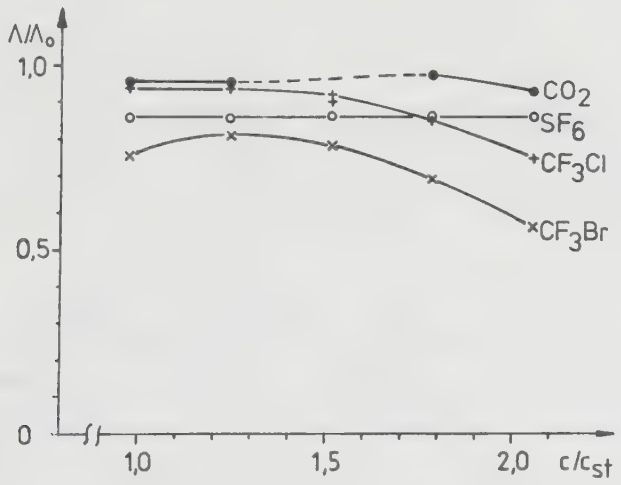


Abb. 5.2.3.1.-1: Effektivität verschiedener Additive für unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen

Auffällig ist die Tatsache, daß bei Änderung der Brenngaskonzentration ein Wechsel in der Reihung der Effektivität eintritt.

Eine andere Möglichkeit der Darstellung der Wirksamkeit von Inhibitoren besteht in der Benutzung des bereits mehrfach erwähnten Inhibitor-Index. In Tabelle 5.2.3.1.-1 wird der experimentell ge-

fundene Index für 29 und 45% H_2 aufgelistet und mit dem nach Fristrom und Van Tiggelen /87/ berechneten Wert und anderen experimentellen Literaturwerten verglichen.

Bei der Berechnung von I_v besteht eine gewisse Unsicherheit, welche Sauerstoffkonzentration in die Formel

$$I_v = \frac{\Delta\Lambda \cdot [O_2]}{\Lambda_o \cdot [I]}$$

einzusetzen ist. Ursprünglich war der Sauerstoffbedarf vorgesehen gewesen, da diese Größe besser zur Charakterisierung von Verbrennungsvorgängen geeignet ist, als die Brenngaskonzentration /53/. In der neueren Arbeit /87/ wird, da vorwiegend stöchiometrische oder brennstoffreiche Gemische untersucht wurden, die tatsächliche Sauerstoffkonzentration im Ausgangsgemisch verwendet. Diese Version wird auch in der angesprochenen Tabelle praktiziert.

Inhibitor	I_v gemessen 29% H_2	I_v gemessen 45% H_2	I_v berechnet /87/	I_v Literaturwert /61/
N_2	0,29	0,23	-	0,53
CO_2	0,58	0,34	-	-
SF_6	2,03	1,5	-	-
CF_3Cl	0,87	1,03	1,33	CH_3Cl: 2,0
CF_3Br	3,6	2,4	2,30	CH_3Br: 2,9
CH_3J	2,40	3,4	-	-
CF_2Br_2	-	3,4	3,27	-

Tabelle 5.2.3.1.-1; Gemessene und berechnete Werte sowie Literaturdaten von I_v für das System H_2-Luft.

Der Wert für CF_2Br_2, der in den Abbildungen nicht enthalten ist, entstammt Einzelmessungen bei 45% H_2. CF_2Br_2 ist genauso aktiv wie CH_3J. Da in Tabelle A 5 ein Wert für Jod in der Kombination mit Wasserstoff fehlt, wird $I_{v,J}$ aus den anderen Daten ermittelt. Es ergibt sich $I_{v,J}$ = 2,03. Die Inhibitor Indizes für die anderen untersuchten Halone können recht exakt nach der Methode von Fristrom und Van Tiggelen /87/ berechnet werden.

Tabelle 5.2.3.1.-2 enthält die Ergebnisse für Methan. Die eigenen Resultate bei 9,5 und 10,5% H_2 werden mit den berechneten Indizes und den von Rosser u.a. /57/ gefundenen Werten verglichen.

Inhibitor	I_V gemessen 9,5%	10,5%	I_V berechnet /87/	Rosser u.a. /57/ (9,5%)
CF_3Br	7,9	-	14,9	15,7
CH_3J	9,25	11,25	12,95	10,0
CCl_4	6,3	7,7	8,6	9,5
CH_2Br_2	17,8	28,1	23,3	21,7
CF_2Br_2	13,8	20	24,8	23,1
$CHBr_3$	22,4	-	33,95	34,2
SF_6	4,33	-	-	-

Tabelle 5.2.3.1.-2: Inhibitor-Indizes verschiedener Halone im System CH_4-Luft

Im System Methan-Luft liegen die bei 9,5% CH_4 gemessenen Werte deutlich unter den berechneten Werten und den Vergleichsresultaten von Rosser u.a.. Der Br-Index von Edmondson und Heap /59/ liegt ebenfalls höher. Die gute Übereinstimmung der berechneten I_v-Daten und der Werte von Rosser ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die tabellierten atomaren Inkremente der Berechnungsmethode durch Regressionsrechnung aus diesen Resultaten ermittelt wurden. Da die

berechneten Werte auf einen Brenngasgehalt von 10% zurückgehen, werden in Tabelle 5.2.3.1.-2 auch die Inhibitor-Indizes für 10,5% Methan angegeben. Mit Ausnahme von CH_2Br_2, das bei 10,5% CH_4 eine deutliche Steigerung der Aktivität erfährt, sind auch hier die Halon-Indizes niedriger, die Differenz ist aber nicht mehr so groß.

Als Erklärung für die geringere Inhibitor-Aktivität bei den vorliegenden Messungen kommen vor allem zwei Gründe in Betracht:

- Die Versuchsdurchführung unterscheidet sich gegenüber vielen in der Literatur dokumentierten Methoden dadurch, daß die Flamme frei in Luft brennt und nicht durch einen Inertgasschirm isoliert wird.

- Da sich die meisten Brennerkonstruktionen unterscheiden, können sich, je nach Wärmeverlust, andere Flammentemperaturen einstellen.

Die Auswirkungen des erstgenannten Unterschieds sind relativ schwer abzuschätzen. Das überlagerte Auftreten einer Diffusionsflamme, das wohl im wesentlichen erst bei überstöchiometrischen Brenngaskonzentrationen zum Tragen kommt, kann sich sowohl auf die Flammentemperatur als auch auf den Verbrennungsprozeß in der Nachverbrennungszone selbst auswirken.

Zur Klärung des zweiten Grundes können eigene Messungen der Flammentemperatur dienen, die im Detail in Kapitel 5.3. vorgestellt werden. Basistemperatur für die nach dem vereinfachten Flammenmodell berechneten Daten ist eine Reaktionstemperatur von 1665 K, die sich aus einer Flammentemperatur von 2120 K ergibt. Für eine 9% CH_4-0,3% CF_3Br-Flamme wurde in vorliegender Arbeit eine effektive Flammentemperatur von 2133 K gemessen. Die durchschnittliche Temperatur der Reaktionszone beträgt dann näherungsweise 1675 K /87/. Der atomare Inhibitor-Index für Brom beträgt für eine Konzentration von 9% CH_4 bereits nur noch 10,4, legt man die berechnete Temperaturabhängigkeit des Br-Index in Abb. 3.2.-1 zugrunde. Für die höheren Brenngaskonzentrationen 9,5 und 10,5 Vol% muß ein

weiteres Absinken von $I_{v,Br}$ erwartet werden. Bei vorsichtiger Extrapolation der Flammentemperaturdaten wird für 10% CH_4 ein $I_{v,Br}$ von ca. 10 erwartet. Die Diskrepanzen zwischen den gemessenen und berechneten Daten können damit teilweise interpretiert werden.

Die These, daß die Gesamtwirksamkeit eines halogenierten Additivs direkt proportional zum Brom-Gehalt sei, wurde ebenfalls überprüft. Abb. 5.2.3.1.-1 zeigt, daß diese Annahme auch für die eigenen Resultate ungefähr gültig ist.

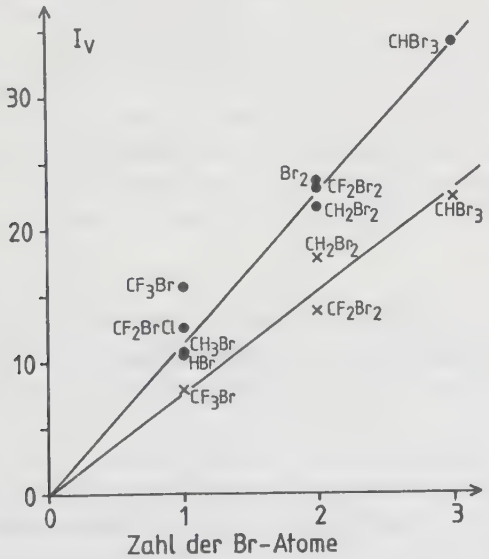


Abb. 5.2.3.1.-1: Inhibitor-Index für bromhaltige Additive in Abhängigkeit von der Zahl der Brom-Atome pro Molekül. Die Kreuze markieren die eigenen Resultate, die Punkte die Meßwerte von Rosser u.a. /57/. Die Zahlen gelten für das stöchiometrische CH_4-Luft-Gemisch.

Keine insgesamt zufriedenstellende Erklärung konnte für die überlegene Inhibitorwirkung von CH_2Br_2 gegenüber CF_2Br_2 gefunden werden, die in Widerspruch zu Erkenntnissen anderer Autoren steht.

5.2.3.2. Einfluß des Brenngases und der Brenngaskonzentration

Ein Vergleich bekannter Inhibitor-Indizes in den Tabellen 2.1.3.1.2.-1 und A 5 zeigt, daß die gesamten und atomaren Indizes für verschiedene Brenngase unterschiedliche Werte aufweisen. Relativ gering ist die Halogenwirksamkeit im Falle von Wasserstoff, die größten Werte werden für Methan und Propan erreicht. Kohlenmonoxid, Ethylen, Acetylen, n-Hexan und Benzol erreichen mittlere Werte. Da diese Aussage für die meisten Inhibitoren auf Meßergebnissen von nur einem Autor beruht, ist eine Verallgemeinerung jedoch nicht in jedem Fall zulässig. Ein Vergleich verschiedener Brennstoffe sollte auch immer für sich entsprechende Konzentrationen, d.h. entweder für die stöchiometrische Zusammensetzung oder für die maximale Flammengeschwindigkeit angestellt werden, da die Inhibitorwirksamkeit bei verschiedenen Brennstoffen unterschiedlich sensitiv von der Brenngaskonzentration abhängt. Im Fall des CO-H_2-Systems hängt sie auch vom H_2-Gehalt der Mischung ab.

Die Wirkung halogenhaltiger Inhibitoren ist untrennbar mit dem chemischen Verbrennungsablauf in C-H-O-Systemen verbunden. Andere Systeme wurden bislang nur vereinzelt untersucht. Die Effektivität scheint jedoch hier sehr viel schwächer zu sein /57/.

Beobachtet man die Veränderung der Inhibitorwirksamkeit mit der Brenngaskonzentration, ergibt sich ein überlagerter Effekt. Einerseits wirkt sich die Veränderung der Flammentemperatur aus, andererseits kann sich der Anteil, den C und H-Bestandteile des Inhibitormoleküls durch Radikaleinfang ausüben, erhöhen. Vor allem wenn der Brennstoff zur Selbstinhibierung neigt, ist dieser Einfluß entscheidend.

In Abb. 5.2.3.1.-1 war bereits die relative Wirksamkeit verschiedener Additive in Abhängigkeit von der H_2-Konzentration aufgeführt worden. Abb. 5.2.3.2.-1 zeigt eine gleichartige Auftragung für verschiedene CF_3Br-Konzentrationen. Beide Darstellungen täuschen darüber hinweg, daß der Inhibitor-Index bei der maximalen

Flammengeschwindigkeit ein ausgesprochenes Minimum durchläuft (bei 1 Vol% CF_3Br). CF_3Cl wird erst mit steigendem H_2-Gehalt richtig wirksam, während die Inertgase einen über den brennbaren Bereich ausgeglichenen Einfluß zeigen.

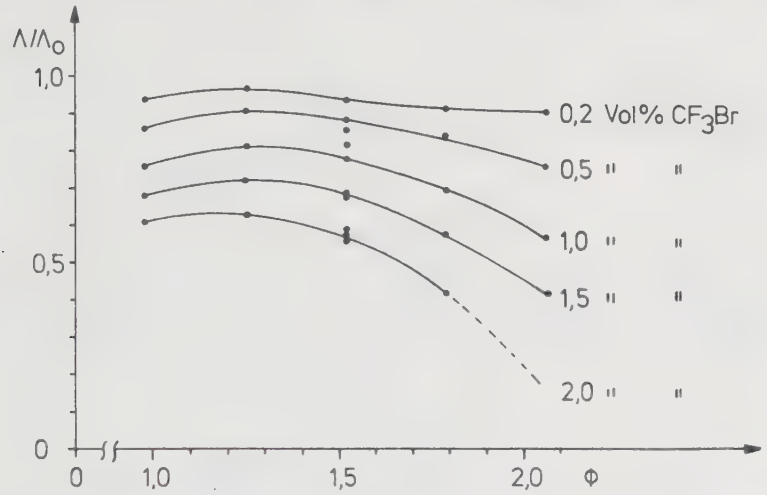


Abb. 5.2.3.2.-1: CF_3Br-Aktivität in Abhängigkeit von Brenngas- und Inhibitoranteil

Im Falle des Methan wird für alle im Konzentrationsbereich untersuchten Inhibitoren eine stetige Zunahme der relativen Änderung der Flammengeschwindigkeit pro Volumeneinheit Inhibitor festgestellt, die sich recht gut durch eine Auftragung $\Delta\Lambda/(\Lambda_o \cdot I)$ gegen $\sqrt{x_{CH_4}}$ in eine lineare Form bringen läßt. Eine gleichwertige Darstellung ist Abbildung 5.2.3.2.-2, in der nun nicht der mit der tatsächlichen Sauerstoffkonzentration, sondern der mit dem theoretischen Sauerstoffbedarf berechnete Inhibitor-Index I_v^* aufgetragen ist. Da bei der verwendeten Versuchsanordnung bei fetten Flammen ein Teil der Verbrennungsluft von außen in die Flamme hineindiffundiert, besteht auch eine gewisse Berechtigung, eine Sauerstoffkonzentration anzunehmen, die ein Gesamtgemisch mit über 100% ergibt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß der hier verwendete Index I_v^* nicht mit dem ansonsten behandelten Inhibitor-Index I_v

zu vergleichen ist. Letztlich handelt es sich um einen Versuch, die gefundene Konzentrationsabhängigkeit der relativen Flammengeschwindigkeit in eine lineare Form zu bringen. Darstellungen dieser Art ergeben sich für Wasserstoff nicht, jedoch für die Ergebnisse anderer Autoren, z.B. /43/.

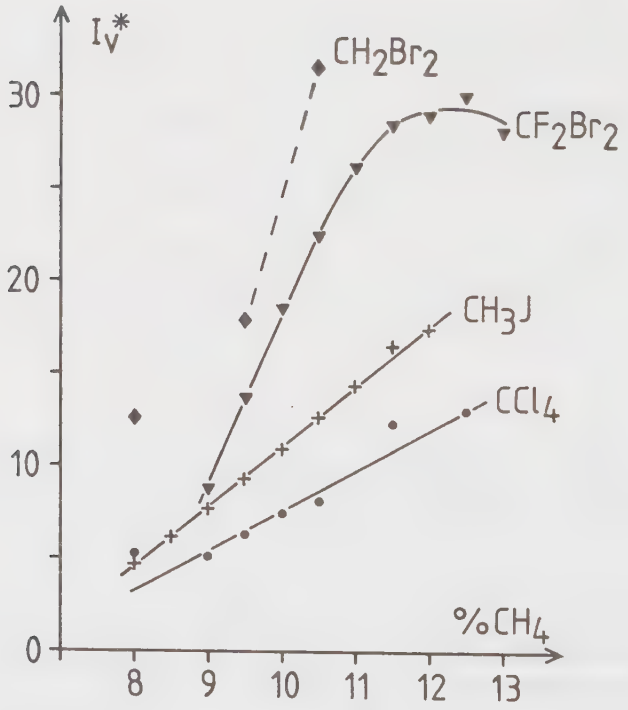


Abb. 5.2.3.2.-2: Abhängigkeit der Inhibitorwirksamkeit, dargestellt als Index I_v^*, von der Brenngaskonzentration (Erläuterung siehe Text).

5.2.3.3. Einfluß der Inhibitorkonzentration, Zusammenhang zwischen Flammengeschwindigkeit und Explosionsgrenze

Das Konzept des Inhibitor-Index zur Charakterisierung von Löschmitteln setzt einen linearen Zusammenhang zwischen laminarer Flammengeschwindigkeit und Additivkonzentration voraus. Für die meisten Systeme gilt dies nur bei geringen Inhibitoranteilen. Wie bereits erwähnt wurde, verringert sich die relative Effektivität bei größeren Konzentrationen.

Die Berechnung absoluter Flammengeschwindigkeiten mit Hilfe von I_v-Literaturdaten über einen größeren Konzentrationsbereich ist nur bei Inertgasen möglich. Bei diesen ergibt sich ein linearer Zusammenhang, der bis zur Explosionsgrenze (Λ=0) extrapolierbar ist /110/

$$\Lambda_{max} = \Lambda_{max,o} \prod_i \frac{X_{i,e} - X_i}{X_{i,e}} \quad .$$

X_i bezeichnet den Inertgasanteil, $X_{i,e}$ den Inertgasanteil am Flammability Peak. Obige Gleichung gilt auch für nicht maximale Flammengeschwindigkeiten. Um einen Bezug mit dem Maximum der Inertisierungskurve herzustellen, muß natürlich das optimal zündfähige Gemisch gewählt werden /25/.

Im Falle der Inhibitoren verflacht sich die Flammengeschwindigkeitskurve mit steigender Konzentration. Eine Extrapolation mit Hilfe nichtlinearer Zusammenhänge ist wegen der starken Streuung der Meßwerte bei niedrigen Flammengeschwindigkeiten und des weiten Bereichs, über den extrapoliert werden müßte, nicht möglich. Abb. 5.2.3.3.-1 illustriert den Zusammenhang zwischen Flammengeschwindigkeit und Explosionsgrenze des Systems CH_4-CCl_4-Luft. Dazu ist festzustellen, daß 0,1 m/s bereits eine äußerst schwer meßbare Flammengeschwindigkeit ist. Die Abschätzung der Explosionsgrenze aus Flammengeschwindigkeitsdaten ist ganz allgemein nicht möglich,

da die Vorgänge bei der Funkenzündung ungleich schwieriger zu interpretieren sind, als die in stationären Flammenfronten.

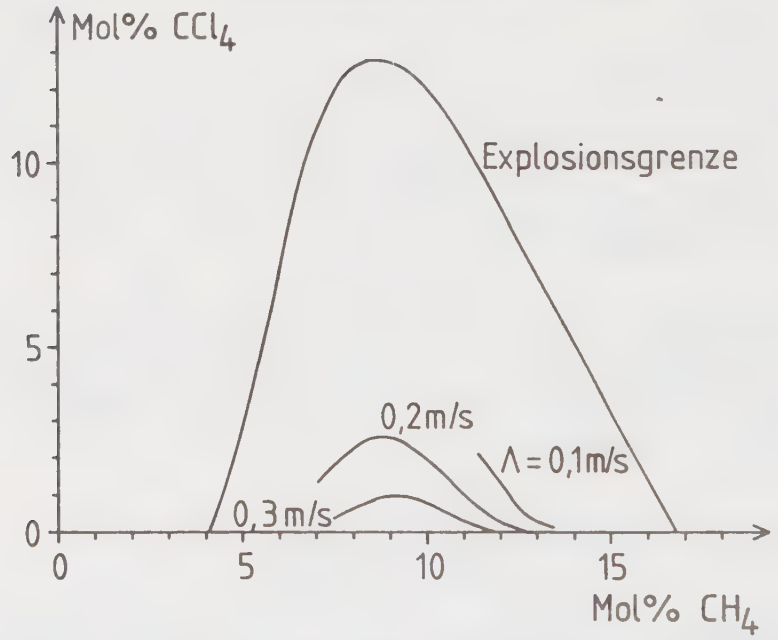


Abb. 5.2.3.3.-1: Explosionsgrenze und Flammengeschwindigkeit des Systems CH_4-CCl_4-Luft

5.3. Ergebnisse der Flammentemperaturmessungen

Es wurden zwei verschiedene magere CH_4-Luft-Flammen, jeweils im inhibierten und nicht inhibierten Zustand, untersucht:

Flamme I : 8,2% CH_4 (0,2 Vol% CF_3Br)
Flamme II: 9,0% CH_4 (0,3 Vol% CF_3Br)

Das Brenngas-Luft-Verhältnis der nicht inhibierten Flammen wurde für die Messungen mit den inhibierten Flammen beibehalten, d.h. die %Methan-Angabe bezieht sich in diesem Fall auf das inhibitorfreie Gemisch. Durch die Zugabe von 0,2 bzw. 0,3 Vol% Inhibitor ergab sich durch die Verlangsamung der Flammengeschwindigkeit ein anderer Neigungswinkel der primären Flammenzone gegenüber der Brenneröffnung. Diese Änderung, die im Falle der 8,2%-Flamme nicht so ausgeprägt war, ergab jedoch keine wesentlichen Verschiebungen in der Nachverbrennungszone, wo die maximale Flammentemperatur auftritt.

Die Messung der Flammentemperaturen war in der in Kapitel 4.3. beschriebenen Weise erfolgt, d.h. die Flammentemperaturen wurden anhand der vorliegenden Kalibrierung /32/ aus den vom Bildschirm aufgenommenen Gesamtstrahldichte-Verläufen ermittelt. Die Aufnahmebedingungen waren für alle vier Flammen die gleichen:

Blende 22, ohne IR-Filter, Objektentfernung 140 mm, Aufnahme in absoluter Dunkelheit, Vergrößerung 5,5.

Die Temperaturverteilung der 8,2%-Flammen wurde in 150 mm Höhe über dem Brennerrand, die der 9%-Flammen in 200 mm Höhe gemessen.

Erstes auffälliges Ergebnis der Aufnahme der Temperaturprofile ist, daß die Flammen nicht streng radialsymetrisch brennen, sondern, aufgrund unvermeidbarer Konvektionseffekte, hin- und herschwanken. Diese Beobachtung kann auch aus den vorhandenen Videoaufnahmen gemacht werden. Die in den Abbildungen 5.3.-1 und 5.3.-2 gezeigten Flammenprofile sind jedoch keine Momentaufnahmen,

sondern stellen aus mehreren hintereinander folgenden Aufnahmen erzielte Mittelwerte dar.

Im Falle der Flamme I (Abb. 5.3.-1) wurde im inhibierten und nicht inhibierten Fall die gleiche effektive Flammentemperatur von 1880°C erreicht. Die Temperatur der inhibierten Flamme nimmt jedoch schneller ab als die der nicht inhibierten Flamme. In der schlecht aufflösbaren Randzone überschneiden sich beide Temperaturprofile wieder.

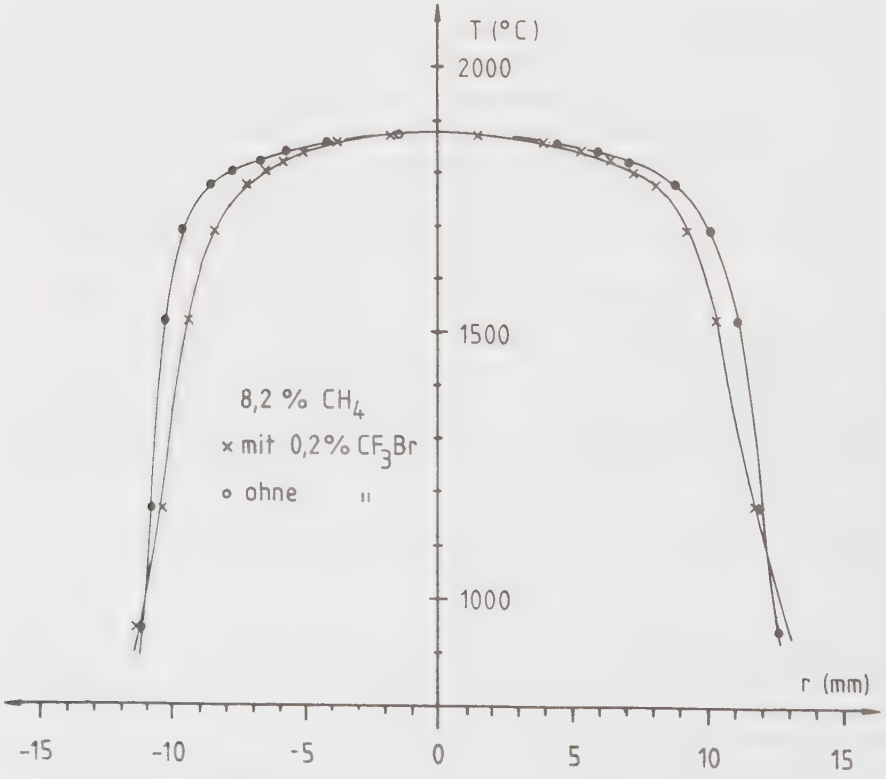


Abb. 5.3.-1: Flammentemperaturprofil einer Flamme mit 8,2% CH_4 im inhibierten und nicht inhibierten Zustand (0,2 Vol% CF_3Br, 150mm über Brennerrand)

Bei der Flamme II(Abb. 5.3.-2) liegt die effektive erreichte Temperatur für die inhibierte Flamme um ca. 30 K unter dem Maximalwert der nicht inhibierten Version, die ca. 1890°C erreicht. Abb. 5.3.-2 zeigt eine Überschneidung der beiden Temperaturprofile auf der rechten Seite, die offensichtlich auf eine Störung der nicht inhibierten Flamme zurückgeht.

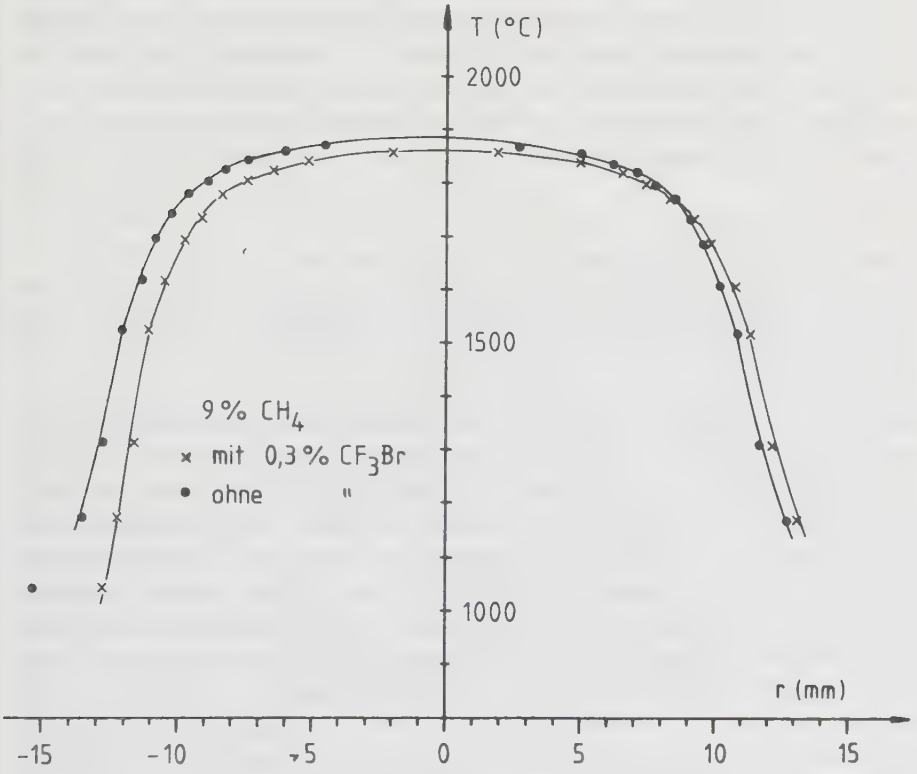


Abb. 5.3.-2: Flammentemperaturprofil einer Flamme mit 9% CH_4 im inhibierten und nicht inhibierten Zustand (0,3 Vol% CF_3Br, Meßort 200 mm über dem Brennerrand)

Ein Vergleich der effektiven Flammentemperaturen der beiden Flammen ist deshalb nicht möglich, da aufgrund der Erwärmung des Brenners bei Flamme I eine höhere Vormischtemperatur als bei Flamme II vorlag. Die Gleichheit der Vorbedingungen für beide Flammen des Typs I wurde jedoch sichergestellt.

Flamme II wurde mit einer Ausgangstemperatur von 25°C betrieben. Die berechnete adiabatische Flammentemperatur für die Verbrennung bei konstantem Druck beträgt für diese Eingangstemperatur 1907°C /147/. Der gemessene Wert liegt um ca. 20 K darunter. Faßt man den geringen CF_3Br-Anteil als inerten Bestandteil auf, dürfte die Verschiebung der Brenngaskonzentration kein Absinken der adiabatischen Flammentemperatur um 30 K verursachen.

Der hier beobachtete Abfall der Flammentemperatur der inhibierten Flamme steht im Widerspruch zu dem Befund im Falle der Flamme I und zu Meßergebnissen anderer Autoren /29, 68/, die die gleiche oder eine geringfügig höhere effektive Flammentemperatur für die inhibitorhaltige Mischung feststellten.

Bezüglich der Eignung des Thermographiesystems, Aussagen über die Temperaturstruktur inhibierter Flammen zu liefern, muß ein ernüchterndes Fazit gezogen werden. Aufgrund der geringen Auflösung des Videosystems ist der Temperaturanstieg in der Reaktionszone der Flamme nicht verfolgbar. Zusätzlich erschweren Störungen, die bei höherem Inhibitoranteil stärker werden, die exakte Aufnahme der Äquidensitenstruktur. Die Verfolgung von Temperaturverteilungen in der Nachverbrennungszone besitzt für die Aufklärung von Inhibierungsmechanismen nur begrenzte Aussagekraft.

Die nach Literaturangaben erwartete Gleichheit der maximalen Flammentemperatur der inhibierten und nicht inhibierten Flamme konnte am Beispiel der 8,2% CH_4 enthaltenden Mischung bestätigt werden. Der veränderte Befund im Falle der 9%-Mischung bedarf weiterer Klärung.

6. Zusammenfassung

Das Gebiet der Flammeninhibierung wurde in der Zeit vom Ende des 2. Weltkrieges bis ca. Ende der Siebziger Jahre vor allem in den USA intensiv erforscht. Trotz zahlreicher Untersuchungen über Explosionsgrenzen, Flammengeschwindigkeiten, andere sicherheitstechnische Kenngrößen und die Flammenmikrostruktur, die in der Vergangenheit durchgeführt worden waren, wurden viele Verbrennungssysteme gar nicht behandelt, konnte die Kinetik der Flammeninhibierung noch nicht in allen Einzelheiten geklärt werden. Modellierungsstudien liefern zwar brauchbare Ansätze zur Berechnung der laminaren Flammengeschwindigkeit, wegen der Lückenhaftigkeit des Basismaterials ist eine exakte Beschreibung jedoch noch nicht möglich.

In dieser Arbeit wurde eine kritische Würdigung der verfügbaren Daten der Explosionsgrenzen von Brenngas-Inhibitor-Luft-Systemen vorgenommen. Im Vergleich auch mit eigenen Meßwerten ergab sich, daß manche für ungefährlich gehaltenen Gemische bei Optimierung apparativer Details und Anwendung einer energiereichen Funkenzündung explosionsfähig sind. Es konnte gezeigt werden, daß die Aufweitung des Explosionsbereichs und der Übergang vom Inhibitor zu einer Funktion als Brenngas von der aufgebrachten Zündenergie abhängt. Das neue deutsche Standardverfahren nach DIN 51 649, mit dem erste Betriebserfahrungen gesammelt werden konnten, erwies sich in diesem Zusammenhang als brauchbares Instrument zur Bestimmung der Explosionsgrenzen auch von Dreistoffgemischen. In den Tests zeigten sich die Substanzen CH_3Br, CH_2Br_2 und CH_3J als brennbare Stoffe, die nur halogenhaltigen Halone hingegen als wirksame Inhibitoren.

Eine Reihe von Inhibitoren und Inertgasen wurde im Hinblick auf ihre Wirkung auf die Flammengeschwindigkeit von Wasserstoff-Luft- und Methan-Luft-Flammen untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die Inhibierung für geringe Zugaben am größten ist und mit steigender Additivkonzentration abnimmt. Bei beiden Brenngasen ist die Effektivität vom Brenngasanteil abhängig. Halogenierte Kohlen-

wasserstoffe können auch dann die Flammengeschwindigkeit anderer Brenngase verlangsamen, wenn sie selbst brennbar sind.

Eine vereinfachte Theorie ermöglicht die Berechnung einer dimensionslosen Kenngröße für die Inhibitorwirksamkeit aus atomaren Beiträgen des Moleküls. Die berechneten Werte konnten durch die eigenen Experimente im Falle von H_2 voll, im Falle von CH_4 teilweise bestätigt werden. Der Einfluß der Flammentemperatur muß bei der Berechnung des Inhibitorindex in jedem Fall berücksichtigt werden. Mit Hilfe von thermographischen Messungen wurde die effektive Flammentemperatur inhibierter Flammen bestimmt.

Die Auswahl von geeigneten Inhibitoren für Explosionsunterdrückungssysteme ist mit Hilfe von Flammengeschwindigkeitsmessungen nur bedingt möglich, Rückschlüsse auf die Lage von Explosionsgrenzen können nicht gemacht werden.

Distickstoffmonoxid, das als Narkosegas und in zunehmendem Maße in der Extraktionstechnik Anwendung findet, wurde als möglicher Promotor untersucht. Die Explosionsgrenzen des Systems CH_4-N_2O-Luft können mit Hilfe der Regel von Le Chatelier vorhergesagt werden. Im Gegensatz zu reinem N_2O sind dessen Mischungen mit Kohlenwasserstoffen oder anderen Brenngasen bereits bei geringen Zündenergien explosibel.

Wie Flammengeschwindigkeitsmessungen am gleichen System ergaben, nimmt auch die Brisanz des Gemischs mit steigendem N_2O-Anteil zu. Vor allem bei Anwendung von Distickstoffmonoxid als Extraktionsmittel müssen daher besondere Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden.

Methyl-tert.- butylether erwies sich als wirksamer Radikalfänger und vermochte die Flammengeschwindigkeit von Wasserstoff in einem großen Konzentrationsbereich zu reduzieren.

Die Tatsache, daß einige halogenierte Kohlenwasserstoffe bei manchen Untersuchungen nicht, bei anderen jedoch gezündet werden

können, erschwert die sicherheitstechnische Beurteilung dieser Substanzen. Es wäre wünschenswert, die absoluten Grenzen der Entflammbarkeit zu kennen. Mit Hilfe von Messungen der Mindestzündenergien sollte es möglich sein, Anforderungen an Betriebsmittel zum sicheren Umgang mit den genannten Stoffen festzulegen. Die gleiche Aussage gilt auch für Kohlenwasserstoff-N_2O-Gemische, wobei hier wesentlich niedrigere Mindestzündenergien als bei den Halonen zu erwarten sind.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) im Rahmen des gleichnamigen Forschungsvorhabens mit Sach- und Personalmitteln unterstützt (AIF-Nr. 5491). Weitere Untersuchungen, insbesondere die Messungen des Temperaturverlaufs in inhibierten Flammen wurden im Rahmen eines von der Stiftung Volkswagenwerk finanzierten Forschungsvorhabens durchgeführt.

7. Anhang

Verbindung		Peak %	
CBr_2F_2	Halon 1202	4,2	
CBr_3F	Halon 1103	4,3	
$CF_3CHBrCH_3$	Halon 3301	4,9	
$CBrF_2CBrF_2$	Halon 2402	4,9	
CF_2JCF_2J	Halon 24002	5,0	
CH_2Br_2	Halon 1002	5,2	*
CF_3CF_2J	Halon 25001	5,3	
CH_3CH_2J	Halon 20001	5,6	
CF_3CF_2Br	Halon 2501	6,1	
CH_3J	Halon 10001	6,1	*
$CBrF_3$	Halon 1301	6,1	
CH_3CH_2Br	Halon 2001	6,2	*
CF_3J	Halon 13001	6,8	
$C_6F_{11}CF_3$	Perfluormethylcyclohexan	7,5	
C_7F_{16}	Perfluorheptan	7,5	
CH_2BrCl	Halon 1011	7,6	
CF_2BrCl	Halon 1211	9,3	
HBr	Bromwasserstoff	9,3	
CH_3Br	Halon 1001	9,7	*
$SiCl_4$	Siliziumtetrachlorid	9,9	
$CBrF_2CBrClF$	Halon 2312	10,8	
CCl_4	Halon 104	11,5	
$CClF_3$	Halon 131	12,3	
CCl_2F_2	Halon 122	14,9	
$CHCl_3$	Halon 103	17,5	
SF_6	Schwefelhexafluorid	20,5	
BF_3	Bortrifluorid	20,5	
PCl_3	Phosphortrichlorid	22,5	
HCl	Chlorwasserstoff	25,5	
CF_4	Halon 14	26,0	
CO_2	Kohlendioxid	29,5	

Tabelle A 1: Meßwerte der Peak-Konzentrationen (Additiv-Konzentrationen oberhalb derer kein Brenngas-Luft-Additiv-Gemisch mehr gezündet werden kann) für n-Heptan-Luft der Purdue Research Foundation /13/ (Auswahl). Die mit "*" gekennzeichneten Verbindungen wurden von anderen Autoren oder in eigenen Experimenten als brennbar befunden. Experimentelle Bedingungen für obige Werte:
Zündrohr mit 5,1 cm Durchmesser und 120 cm Länge, Funkenzündung unbekannter Energie, 27°C bei 400 Torr, Zündkriterium: ganze Rohrlänge

Brennstoff	Zünd-gefäß	Zündquelle: Match Head 176 J	AC-Funke 27 W	AC-Funke 1300 W	DC-Funke 165 J
Methan	MJ	9,0	4,3	40.0	-
i-Butan	"	9,0	6,5	31,0	-
Ethylenoxid	"	27,5	-	-	-
Dimethylether	"	30,0	8,0	36,0	-
Wasserstoff	"	30,0	-	-	-
Methan	EB	6,75	4,25	10,0	-
i-Butan	"	6,5	6,25	11,0	7,0
Ethylenoxid	"	34,0	21,0	-	-
Dimethylether	"	27,0	4,0	-	-
Wasserstoff	"	24,0	17,0	-	-

Tabelle A 2: Einfluß verschiedener Zündinitiale und Zündenergien auf die Halon 1301-Peak-Konzentrationen ausgewählter Gase jeweils für Mason Jar (MJ) und Explosion Burette (EB) /14/.

Brennstoff	Flammen-ausbreitung	Match Head 176 J	AC Funke 27 W	AC Funke 1300 W	DC Funke 165 J
Methan	0	6,75	4,25	10,0	
	50%	5,5	4,25	5,25	
i-Butan	0	6,5	6,25	11,0	7,0
	50%	6,25	6,25	6,5	6,0
Ethylenoxid	0	34,0	21,0		
	50%	33,0	21,0		
Dimethylether	0	27,0	4,0		
	50%	26,0	4,0		
Wasserstoff	0	24,0	17,0		
	50%	24,0	17,0		

Tabelle A 3: Einfluß der erlaubten Flammenausbreitung auf die gemessene Peak-Konzentration für verschiedene Zündquellen in der Flammability Tube /14/.

Brennstoff	Purdue /13/	Grimm /17/		Du Pont /14/			ICI /15/		FMRC /16/	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Halon 1301	Halon 1301	Halon 1211	Halon 1301	Halon 1301	Halon 1301	Halon 1211	Halon 1301	Halon 1301	Halon 1211
Methan				9,0	6,75	4,25	4,1		6,8	4,3
Ethan				9,5			5,8			
Propan				9,0			5,9		8,0	7,0
n-Butan				9,0			5,9		7,2	6,3
i-Butan				9,0	6,50	6,25	5,7		7,2	6,3
n-Pentan				9,0						
i-Pentan	6,3			8,5						
neo-Pentan				8,5						
Cyclopentan				8,0						
n-Heptan	6,1			8,0			6,6	6,1		
Benzin				8,0						
JP 4				8,0						
Benzol	4,3	3,0	3,15	6,5			4,4	3,8		
Acetylen				15,0						
Ethylen				11,0			9,6		10,5	12
Propylen				9,5			6,2			
Methanol				35,0			24,7			
Ethanol	3,7			9,0			6,2	4,9		
Dimethylether				30,0	27,0	4,0				
Diethylether	6,3			25,0						
Ethylacetat	4,6			8,0						
Aceton	5,3			8,0			4,9			
Methyl-Ethylketon				8,0			5,8			
Kohlenmonoxid				6,0						
Ammoniak				5,5			0,34			
Methylamin				17,5						
Acetonitril				8,5						
Acrylnitril				8,5						
Tetrahydrofuran				9,5						
Ethylchlorid				7,5						
1,1 Difluormethan				6,0						
Wasserstoff		24,6	25,5	30,0	24,0	17,0	27,0		28,0	32,0
n-Hexan		4,6	3,75				5,8	4,8		
Ethylenoxid				37,5	34,0	21,0	23,5			
Cyclohexan							5,7			
Toluol							3,3			
i-Propanol							5,6			
Diisopropylether							6,7			
Methyl-Isobutylketon							6,1			
Vinylchlorid							5,5			
Ethylendichlorid							2,7			

Tabelle A 4: Vergleich von Peak-Inertisierungskonzentrationen an Halon 1301 und Halon 1211 für verschiedene Gase, gemessen von verschiedenen Autoren mit unterschiedlichen Methoden.

Versuchsbedingungen für Tabelle A 4 in Kürze (weiteres siehe Text)

Spalten-Nr.	Zünd-gefäß	Druckent-lastung	Zündenergie /Leistung	Zündkrite-rium	Druck	Temperatur
1	EB	-	unbek.	Länge	400 Torr	27°C
2	EB	unten	unbek.	Länge	1 bar	25°C
3	EB	unten	unbek.	Länge	1 bar	25°C
4	MJ	Berstsch.	176 J	keine Fl.	1 bar	25°C
5	EB	oben	176 J	keine Fl.	1 bar	25°C
6	EB	oben	27 W	keine Fl.	1 bar	25°C
7	EB	unten	27 W	1/2 Länge	1 bar	25°C*
8	EB	unten	27 W	1/2 Länge	1 bar	25°C*
9	EB	oben	27 W	1/4 Länge	1 bar	25°C
10	EB	oben	27 W	1/4 Länge	1 bar	25°C

*) einige Substanzen wurden bei 50°C untersucht (EB = Explosion Burette, MJ = Mason Jar)

Brennstoff	I_B	I_C	I_F	I_{Cl}	I_{Br}	I_J	n
H_2 (42,5%)	0,34	0,33	0,25	0,25	1,22	-	21
CO (stöch.)		0	0,60	1,2	7,0	-	2
CH_4 (10,5%)	0,25	1	1	1,9	10,9	11,2	3x15
C_3H_8 (stöch.)	0,5	0	-	1,6	10,6	8,8	8
C_6H_{14} (stöch.)	0,3	0,4	-	1,1	4,4	-	5
C_2H_2 (stöch.)	- 0,3	1,6	-	1,3	5,1	-	5
C_2H_4 (stöch.)	*)	*)		2,5	6,1	6,8	4
C_6H_6 (stöch.)	-	-	-	1,3	5	-	2

*) $I(CH_2) \approx I(CH_3)$; n = Zahl der untersuchten Systeme

Tabelle A 5: Atomare Inhibitor-Indizes nach /87/ zur Berechnung des Gesamt-Inhibitorindex für halogenhaltige Inhibitoren.

Zündenergie (J)	Additiv-Konz. (Vol% CH_3Br)	Explosionsgrenzen (Vol% CH_4) obere	untere
0,05	0	4,8	13,7
	2,0	5,4	9,9
	4,0	5,2	7,4
	5,0	-	6,4
	5,2	5,5	-
1	0	4,5	15,0
	2,0	5,1	11,3
	4,0	4,6	9,4
	7,0	3,0	6,8
20	0	4,2	16,9
	2,0	4,8	13,5
	4,0	3,8	11,6
	7,0	1,9	9,4

Tab. A 6: Explosionsgrenzen des Systems CH_4-CH_3Br-Luft in Abhängigkeit von der Zündenergie (Kondensatorzündung)

Untere Explosionsgrenze		Obere Explosionsgrenze	
Vol% CH_3Br	Vol% CH_4	Vol% CH_3Br	Vol% CH_4
0	4,1	0	16,8
2	3,9	2	14,6
4	2,9	4	13,6
5	2,9	-	-
6	2,4	6	12,9
7	1,8	-	-
8	<1,3	8	12,0
9	0	-	-
-	-	15	7,6
-	-	19	2,9
-	-	22	0

Tab. A 7: Explosionsgrenzen des Systems CH_4-CH_3Br-Luft (Induktionsfunke, Apparatur gemäß DIN 51 649)

Untere Explosionsgrenze		Obere Explosionsgrenze	
Vol% CF_3Br	Vol% CH_4	Vol% CF_3Br	Vol% CH_4
0	4,1	0	16,8
1	5,6	1	14,8
2	6,1	3	12,9
4	6,7	5	11,4
6	7,1	7	10,3
7	7,3	8	9,6
8	7,8	-	-

Tab. A 8: Explosionsgrenzen des Systems CH_4-CF_3Br-Luft (Induktionsfunke , Methode angenähert an DIN 51 649)

Untere Explosionsgrenze		Obere Explosionsgrenze	
Vol% CF_3Cl	Vol% CH_4	Vol% CF_3Cl	Vol% CH_4
0	4,1	0	16,8
2	4,5	2	15,7
5	5,0	5	14,0
10	5,8	10	11,6
13	6,6	13	10.5
15	7.2	16	8,0

Tab. A 9: Explosionsgrenzen des Systems CH4-CF_3Cl-Luft (Induktionsfunke , Apparatur gemäß DIN 51 649)

Untere Explosionsgrenze		Obere Explosionsgrenze	
Vol% CH_2Br_2	Vol% CH_4	Vol% CH_2Br_2	Vol% CH_4
0	3,7	0	18,2
1	5,2	-	-
3	4,8	-	-
5	3,6	5	13,8
7	2,6	8	9,2
7,7	0	-	-

Tab. A 10: Explosionsgrenzen des Systems CH_4-CH_2Br_2-Luft bei 80°C

Untere Explosionsgrenze		Obere Explosionsgrenze	
Vol% CH_3J	Vol% C_4H_{10}	Vol% CH_3J	Vol% C_4H_{10}
0	1,2	0	9,3
1	1,4	-	-
2	1,4	2	8,2
3	1,2	-	-
4	1,0	4	7,2
5	0,7	-	-
7,7	0	-	-

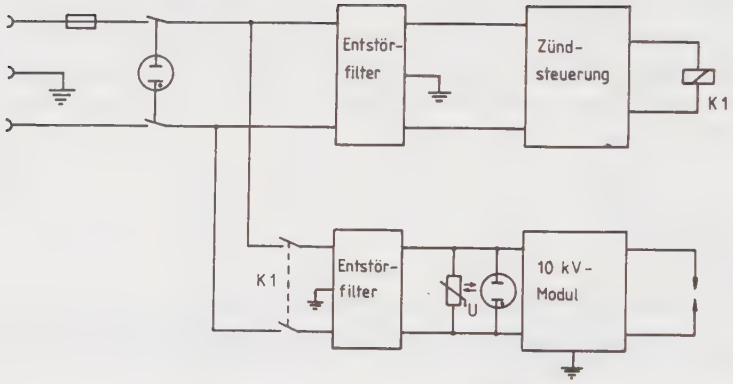
Tab. A 11: Explosionsgrenzen des Systems C_4H_{10}-CH_3J-Luft (Induktionsfunke, Apparatur gemäß DIN 51 649)

Untere Explosionsgrenze		Obere Explosionsgrenze	
Vol% N_2O	Vol% CH_4	Vol% N_2O	Vol% CH_4
0	5,0	0	14,5
5,0	5,1	5,0	15,9
10,0	4,8	10,0	18,0
20,0	4,7	20,0	22,0
55,0	3,4	33,0	28,0
97,2	2,8	46,0	38,3
-	-	57,3	42,7

Tab. A 12: Explosionsgrenzen des Systems CH_4-N_2O-Luft im Explosionsautoklaven bei 1 bar und 18°C (Kondensatorfunkenzündung 1 J)

Untere Explosionsgrenze		Obere Explosionsgrenze	
Mol% MTBE	Mol% n-Butan	Mol% MTBE	Mol% n-Butan
0	1,3	0	9,0
0,4	1,0	0,9	8,1
0,9	0,4	3,0	5,9
1,2	0	5,0	3,6
		7,0	1,5
		8,4	0

Tab. A 13: Explosionsgrenze des Systems n-Butan-MTBE-Luft (Induktionsfunke, Apparatur gemäß DIN 51 649)



Blockschaltbild 10 kV-Zündanlage

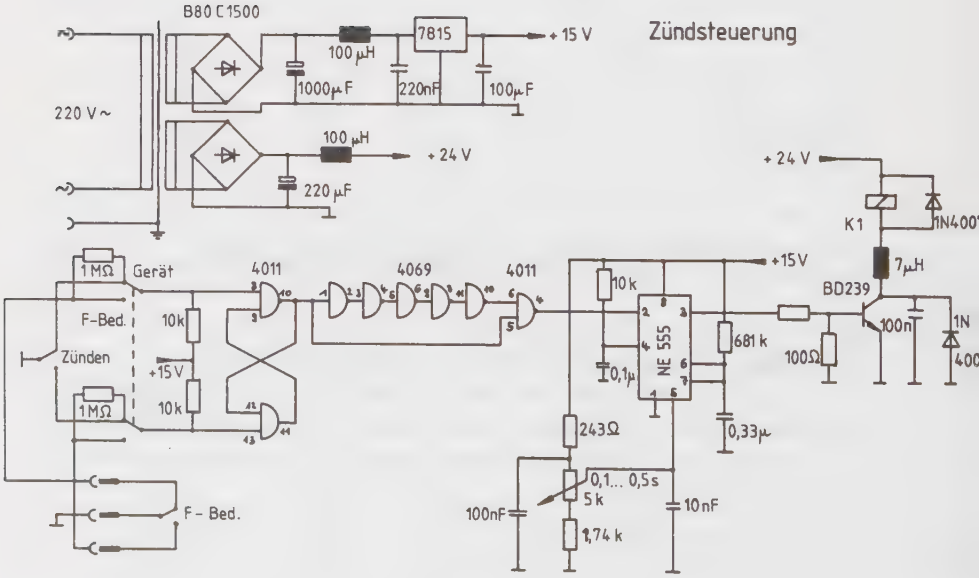


Abb. A1: Schaltplan des Zündfunkengerätes

8. Symbolverzeichnis

C	Konstante
C	Kapazität (F)
c	Konzentration (mol/l)
Cp	spez. Wärmekapazität (J/(mol K))
D	Diffusionskoeffizient (m^2/s)
d	Schichtdichte (m)
E	Zündenergie (J)
E	empirische Apparatekonstante
EG	Explosionsgrenze (Vol%)
F	Brennstoffkonzentration
H	Wasserstoffkonzentration ($kmol/m^3$)
I_E	Inhibitorindex für Auslöschung (Explosionsgrenze)
I_v	" bezogen auf Reduzierung der Flammengeschwindigkeit
I, In	Inhibitorkonzentration ($kmol/m^3$)
I	Stromstärke (A)
K_F	Brennstoffkonstante
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($m^3/kmol.s$ oder $m^6/kmol^2.s$)
$\vec{k}$, $\overleftarrow{k}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Hin- und Rückreaktion) für die Hauptverzweigungsreaktion ($m^3/kmol.s$)
KCp	Larsen-Index (%)
$L_{ges,rel}$	Gesamtstrahldichte (%BA-Signal)
L_{rel}	Einzelstrahldichte (m^{-1})
l	opt. Schichtdichte (m)
l	Exponent
M	Konzentration an Dreierstoßpartnern ($kmol/m^3$)
m	empirische Konstante
n	" "
N	Anzahl der von einem Molekül desaktivierten Radikale
N_D	Dissoziations-Effektivität
n_i	Anzahl der Atome der Spezies i pro Molekül
OEG	obere Explosionsgrenze (Vol%)
O_2	Sauerstoffkonzentration (Vol% bzw. $kmol/m^3$)

P	Anzahl der zum Abbau eines Brennstoffmoleküls nötigen Radikale
p	Druck (Pa)
R	Flammenradius (m)
r	Koordinate für Radius (m)
S	Radikalkonzentration ($kmol/m^3$)
s_o	Stefan/Boltzmann-Konstante (W/m^2K^4)
T	Temperatur (K)
T_{ad}	adiabatische Flammentemperatur (K)
T_Z	Zündtemperatur (K)
t	Zeit (s)
U	Spannung (V)
UEG	untere Explosionsgrenze (Vol%)
v	Geschwindigkeit (m/s)
X	Halogenkonzentration ($kmol/m^3$)
X	Volumenanteil (Vol%)
x	Molenbruch
x	Längenkoordinate (m)
z	Höhe über Brenner (m)
z'	empirische Konstante (m/s)
ε_{ges}	Gesamtemissionsgrad
Θ	Dichteverhältnis $(T/T_o)(M_o/M)$
φ	Winkel (Grad)
Λ	laminare Flammengeschwindigkeit (m/s)

Indizes:

o	Ausgangsbedingungen
F,X,In	bezogen auf Brennstoff, Halogen, Inhibitor etc.
stöch.	stöchiometrisch
eff	effektiv

9. Literatur

/1/ K. Nabert, G. Schön
Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe
2. erweiterte Auflage 1963 mit 5. Nachtrag 1980
Deutscher Eichverlag GmbH, Braunschweig

/2/ R.M. Fristrom
Katalyse in Flammen
in: Katalyse (Hrsg. K. Hauffe) De Gruyter, Berlin 1976

/3/ C.L. Ford
An Overview of Halon 1301 Systems
in: Halogenated Fire Suppressants (Richard Gann, Editor)
ACS Symposium Series **16** (1975), 1 - 63

/4/ L. Scheichl
Brandlehre und chemischer Brandschutz
Hüthig-Verlag, Heidelberg 1955

/5/ R.C. Downing, B.J. Eiseman, J.E. Malcolm
Quarterly of the NFPA, Vol **45** (1951), 110

/6/ N. Schultz
Fire and Flammability Handbook
248 - 250, von Nostrand Reinhold, New York 1985

/7/ E. Hartmann
Brandschutz mit Halon
TAB 7+8 (1985), 493 - 495

/8/ W. Bartknecht
Explosionen - Ablauf und Schutzmaßnahmen
2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1980

/9/ M. Rossenbeck u.a.
"Motorkraftstoffe" in: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, S. 51 ff, Verlag Chemie, Weinheim 1979

/10/ W.E. Morris
Gasoline Compositions in No-Lead Era
Oil & Gas Journal **83** (1985), 99 - 106

/11/ M.G. Zabetakis
Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors
Bureau of Mines Bulletin 627, Washington 1965

/12/ H.F. Coward, G.W. Jones
Limits of Flammability of Gases and Vapors
Bureau of Mines Bulletin 503, Washington 1952

/13/ Anonym
Final Report on Fire Extingnishing Agents for the Period September 1, 1947 to June 30, 1950
Contract No. W44-099-eng-507,
Purdue Research Foundation, Lafayette, Indiana, 1950
ausführlich zitiert in /3/

/14/ J.A. Floria
Du Pont FE 1301 Fire Extinguishant Fuel Inerting Concentrations - Summary Report
E.I. Du Pont de Nemours & Co., "Freon" Products Laboratory, 1972

/15/ D.J. Lewis
Provisional Draft: Comparison of Fuel Air BCF Flammability Limits in 2" and 4" Diameter Vertical Tube Apparatus - Part II
ICI Mond Division, Winnington Laboratory, 1973, zitiert in /3/

/16/ S.N. Bajpai, J.P. Wagner
Inerting Characteristics of Halogenated Hydrocarbons (Halons)
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. **14** (1975) 1, 54 - 59

/17/ U. Grimm
Untersuchungen über die Einwirkung von Halonen auf die Zündgrenzen von Brennstoffen
Diplomarbeit, Insitut für physikalische Chemie der Universität Göttingen, 1957

/18/ R.N. Butlin, R.F. Simmons
The Inhibition of Hydrogen Air Flames by Hydrogen Halides
Combustion and Flame **12** (1968), 447 - 456

/19/ A. Egerton, J. Powling
The Limits of Flame Propagation at Atmospheric Pressure I. The Influence of "Promotors"
J. Proc. Roy. Soc. **A 173** (1948), 172 - 190

/20/ H.K. Christner
Experimentelle und theoretische Bestimmung der Druck- und Temperaturabhängigkeit von Zündgrenzen, dargestellt am Beispiel von Alkohol-Luft-Gemischen
Dissertation, Erlangen 1974

/21/ D. Conrad
Vermeidung von Gefahren beim Umgang mit zerfallsfähigen Gasen
PTB-Bericht W 20 (Herausgeber: H. Steen), Braunschweig 1983, 43 - 52

/22/ B. Lewis, G.v. Elbe
Combustion Flames and Explosion of Gases
2nd Edition, Academic Press, New York 1961

/23/ S.P. Sharma, C.P. Gupta
Burning Velocities and Explosion Pressure of Acetylene-Freon 12 - Air Mixtures in Spherical Bombs
Combustion and Flame **16** (1971), 213 - 222

/24/ R. Lindow
Zur Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit
Dissertation, Karlsruhe 1966

/25/ G. Schmidt
Bestimmung laminarer Flammenfrontgeschwindigkeiten von Prozeßgasen in Kohlevergasungsanlagen
Dissertation, Erlangen 1984

/26/ R.M. Fristrom, A.A. Westenberg
Flame Structure
McGraw-Hill, New York 1965

/27/ R.A. Strehlow
Combustion Fundamentals
McGraw-Hill, New York 1984

/28/ K. Jya, S. Wollowitz, W. Kaskan
The Measure of the Inhibition of Quenched Premixed Flames
Combustion and Flame 22 (1974), 415 - 417

/29/ J.C. Biordi, C.P. Lazzara, J.F. Papp
Flame-Structure Studies of CF_3Br-Inhibited Methane Flames
14th Symposium (International) on Combustion, 367 - 381,
The Combustion Institute, Pittsburgh 1973

/30/ J.C. Biordi, C.P. Lazzara, J.F. Papp
The Effect of CF_3Br on Radical Concentration Profiles in Methane Flames
in: Halogenated Fire Suppressants (Richard G. Gann, Editor)
ACS Symposium Series 16 (1975), 256 - 294

/31/ U. Bonne, W. Jost, H.Gg. Wagner
Iron Pentacarbonyl in Methane-Oxygen (or Air) Flames
Fire Research and Abstract Reviews 4 (1962), 6 - 18

/32/ K.-H. Hofmann
Experimentelle Bestimmung der adiabaten Flammentemperatur in Explosionsflammen nahe der unteren Zündgrenze
Dissertation, Erlangen 1981

/33/ A. Leipertz
Einsatz von Laser-Raman-Techniken in der Verbrennungsforschung
VDI-Berichte 574 (1985), 147 - 180

/34/ R.F. Simmons, H.G. Wolfhard
The Influence of Methyl Bromide on Flames
Part II - Diffusion Flames
Trans. Farad. Soc. 52 (1956), 53 - 59

/35/ E.C. Creitz
Inhibition of Diffusion Flames by Methyl Bromide and Trifluoromethyl Bromide Applied to the Fuel and Oxygen Sides of the Reaction Zone.
J. Res. Nat. Bur. Stand. 65 A (1961), 389 - 396

/36/ R. Friedmann, J.B. Levy
Inhibition of Opposed-Jet Methane-Air Diffusion Flames. The Effects of Alkali Metal Vapors and Organic Halides
Combustion and Flame 7 (1963), 195 - 201

/37/ M.M. Ibiricu, A.G. Gaydon
Spectroscopic Studies of the Effect of Inhibitors on Counterflow Diffusion Flames
Combustion and Flame 8 (1964), 51 - 62

/38/ T.A. Milne, C.L. Green, D.K. Benson
The Use of Counterflow Diffusion Flames in Studies of Inhibition Effectivness of Gaseous and Powdered Agents
Combustion and Flame 15 (1970), 255 - 263

/39/ J.H. Kent, F.A. Williams
Extinction of Laminar Diffusion Flames for Liquid Fuels
15th Symposium (International) on Combustion, 315 - 325,
The Combustion Institute, Pittsburgh 1975

/40/ S.N. Bajpai
An Investigation of the Extinction of Diffusion Flames by Halons
Factory Mutual Research Corp., Report No. 22391.2, 1973

/41/ K. Seshadri, F.A. Williams
Effect of CF_3Br on Counterflow Combustion of Liquid Fuel with Diluted Oxygen
in: Halogenated Fire Suppressants (Richard Gann, Editor),
ACS Symposium Series 16 (1975), 149 - 182

/42/ J.H. Burgoyne, G. Williams-Leir
The Influence of Incombustible Vapours on the Limits of Inflammability of Gases and Vapours in Air
Proc. Roy. Soc. 193 A (1948), 525 - 539

/43/ R.F. Simmons, H.G. Wolfhard
The Influence of Methyl Bromide on Flames
Part 1. - Premixed Flames
Trans. Farad. Soc. 51 (1955), 1211 - 1217

/44/ G.W. Jones
The Flammability of Refrigerants
Ind. Eng. Chem. 20 (1928), 367 - 370

/45/ H.W. Hill
Methyl Bromide - Air Explosion
Chem. Eng. Progr. 58 (1962), 46 - 49

/46/ P. Dittmar, P. Voigtsberger, D. Conrad
Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Ermittlung der Zündgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe in Mischung mit Luft oder Sauerstoff
Arbeitsschutz, Heft Nr. 3/1965, 58 - 63

/47/ L.A. Lovachev
Flammability Limits - a Review
Combustion Science and Technology 20 (1979), 209 - 224

/48/ L.A. Lovachev
On Flame Propagation in Vortices
Combustion and Flame 27 (1976), 125 - 127

/49/ N. Helwig, K. Nabert
Zusammenhänge zwischen Kenngrößen für explosionsgeschützte Betriebsmittel
PTB Mitteilungen 78 (1968), 287 - 293 und 80 (1970), 198

/50/ E.H. Coleman
Effect of Methyl Iodide and Chlorobromomethane on the Limits of Inflammability of n-Hexane in Air
Fuel 30 (1951), 114 - 115

/51/ Anonym
Standard on Halogenated Fire Extinguishing Agent Systems - Halon 1301
NFPA No. 12 A - 1973, National Fire Protection Association, Boston, Massachusetts, 1973

/52/ H.C. Barnett, R.R. Hibbard (Hrsg.)
Basic Considerations in the Combustion of Hydrocarbon Fuels with Air
NACA Report 1300, Lewis Fligth Propulsion Laboratory, Cleveland, Ohio, 1957

/53/ R.M. Fristrom, R.F. Sawyer
Flame Inhibition Chemistry
AGARD Conference Proceedings on Aircraft Fuels, Lubricants and Fire Safety, AGARD-CP-84-71, Paper 12, The Hague, Netherlands, 1971

/54/ F.H. Garner, R. Long, A.J. Graham, A. Badakhshan
The Effect of Certain Halogenated Methanes on Pre-Mixed and Diffusion Flames
6th Symposium (International) on Combustion, 802 - 806, Reinhold Publ. Co., New York 1957

/55/ G. Lask
Die Wirkung von Inhibitoren auf die Flammengeschwindigkeit von stöchiometrischen n-Hexan-Luft-Gemischen
Dissertation, Göttingen 1959

/56/ G. Lask, H.Gg. Wagner
Influence of Additives on the Velocity of Laminar Flames
8th Symposium (International) on Combustion, 432 - 438, The Williams and Wilkins Co., Baltimore 1962

/57/ W.A. Rosser, H.Wise, J. Miller
Mechanism of Combustion Inhibition by Compounds Containing Halogen
7th Symposium (International) on Combustion, 175 - 182, Butterworths, London 1959

/58/ C. Halpern
Effect of Methyl Bromide Additions on the Flame Speed of Methane
Journal of Research of the National Bureau of Standards 67 A (1963), 71 - 77

/59/ H. Edmondson, M.P. Heap
The Burning Velocity of Methane-Air Flames Inhibited by Methyl Bromide
Combustion and Flame 13 (1969), 472 - 478

/60/ K.N. Homann, R. Poss
The Effect of Pressure on the Inhibition of Ethylene Flames
Combustion and Flame 18 (1972), 300 - 302

/61/ D.R. Miller, R.L. Evers, G.B. Skinner
Effects of Various Inhibitors on Hydrogen-Air Flame Speeds
Combustion and Flame 7 (1963), 137 - 142

/62/ T. Mitani
Flame Retardant Effects of CF_3Br und $NaHCO_3$
Combustion and Flame 50 (1983), 177 - 188

/63/ B. Kaesche-Krischer
Flammengeschwindigkeit und Verbrennungsmechanismus von chlorierten Kohlenwasserstoffen
Chem.-Ing.-Tech. 35 (1963), 856 - 860

/64/ A.K. Gupta, H.A. Valeiras
Burning Velocities of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Mixtures
Combustion and Flame 55 (1984), 245 - 254

/65/ Le Chatelier
"Die Abschätzung von schlagenden Wettern durch Zündgrenzen"
Ann. Mines 19 (1891), 388

/66/ H.B. Palmer, D.J. Seery
Chlorine Inhibition of Carbon Monoxide Flames
Combustion and Flame 4 (1960), 213 - 221

/67/ A. Levy, J.W. Droege, J.J. Tighe, J.F. Foster
The Inhibition of Lean Methane Flames
8th Symposium (International) on Combustion, 524 - 533
The Williams and Wilkins Co., Baltimore 1962

/68/ M.C. Drake, J.W. Hastie
Temperature Profiles of Inhibited Flames Using Raman Spectroscopy
Combustion and Flame 40 (1981), 201 - 211

/69/ R.F. Simmons, H.G. Wolfhard
The Structure of Chlorine Flames
Jet Propulsion 27 (1957), 44

/70/ H.Y. Safieh, J. Vandooren, P.J. Van Tiggelen
Experimental Study of Inhibition Induced by CF_3Br in a $CO-H_2-O_2-Ar$ Flame
19th Symposium (International) on Combustion, 117 - 126,
The Combustion Institute, Pittsburgh 1982

/71/ M.E. Morrison, K. Scheller
The Effect of Burning Velocity Inhibitors on the Ignition of Hydrocarbon-Oxygen-Nitrogen Mixtures
Combustion and Flame 18 (1972), 3 - 12

/72/ G. Meerlender, U. Krämer
Systematische Untersuchungen über die Beeinflussung des Flammpunktes durch Zusätze von halogenierten Kohlenwasserstoffen
PTB-Mitteilungen 94, 6 (1984), 397 - 404

/73/ F.E. Belles, C. O'Neal
Effects of Halogenated Extinguishing Agents on Flame Quenching and a Chemical Interpretation of their Action
6th Symposium (International) on Combustion, 806 - 813, Reinhold Publ. Co., New York 1957

/74/ W.A. Rosser, S.H. Inami, H. Wise
The Quenching of Premixed Flames by Volatile Inhibitors
Combustion and Flame 10 (1966), 287 - 294

/75/ M. Hertzberg, A.L. Johnson, J.M. Kuchta, A.L. Furno
The Special Radiance Growth, Flame Temperatures, and Flammability Behavior of Large-Scale, Special, Combustion Waves
16th Symposium (International) on Combustion, 767 - 775, The Combustion Institute, Pittsburgh 1976

/76/ R. Friedman, J.B. Levy
Survey of Fundamental Knowledge of Mechanisms of Action of Flame Extinguishing Agents
WADC Technical Report 56 - 568 (1957) incl. Supplement I (1958), Supplement II (1959)

/77/ W.G. Berl
Survey of Current Fire Research Activities
Fire Research and Abstract Reviews 3 (1961), 113 - 127

/78/ R. Friedman
Survey of Chemical Inhibition in Flames
Fire Research and Abstract Reviews 3 (1961), 128 - 132

/79/ R.M. Fristrom
Combustion Suppression
Fire Research and Abstract Reviews 9 (1967), 125 - 139

/80/ E.T. McHale
Survey of Vapor Phase Chemical Agents for Combustion Suppression
Fire Research and Abstract Reviews 11 (1969), 90 - 104

/81/ E.C. Creitz
A Literature Survey of the Chemistry of Flame Inhibtion
Journal of Research of the National Bureau of Standards **74 A** (1970), 521 - 530

/82/ J.W. Hastie
Molecular Basis of Flame Inhibition
Journal of Research of the National Bureau of Standards **77 A** (1973), 733 - 754

/83/ J.W. Hastie
High Temperature Vapors, 332 - 366
Academic Press, New York 1975

/84/ L.A. Lovachev u.a.
Flammability Limits : An Invited Review
Combustion and Flame 20 (1973), 259 - 289

/85/ R.G. Gann (Ed.)
Halogenated Fire Suppressants
ACS Symposium Series 16 (1975)

/86/ J.J. Reuther
Measures of Effectiveness and Mechanisms for Chemical and Physical Inhibition of Quenched and Adiabatic Premixed Flames
National Bureau of Standards Special Publication 561, 1281 - 1313, Gaithersburg 1979

/87/ R.M. Fristrom, P. Van Tiggelen
An Interpretation of the Inhibition of C-H-O Flames by C-H-X Compounds
17th Symposium (International) on Combustion, 773 - 785, The Combustion Institute, Pittsburgh 1979

/88/ S. Amon
Einfluß von Inhibitoren und Promotoren auf die Explosionsgrenzen und Flammenfrontgeschwindigkeiten von Brenngas-Luft-Gemischen
Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie I, Erlangen 1982

/89/ W.E. Wilson
Structure, Kinetics and Mechanism of a Methane-Oxygen Flame Inhibited with Methyl Bromide
10th Symposium (International) on Combustion, 47 - 54, The Combustion Institute, Pittsburgh 1965

/90/ C.P. Fenimore, G.W. Jones
Flame Inhibition by Methyl Bromide
Combustion and Flame 7 (1963), 323 - 329

/91/ W.E. Wilson, J.F. O'Donovan, R.M. Fristrom
Flame Inhibition by Halogen Compounds
12th Symposium (International) on Combustion, 929 - 942, The Combustion Institute, Pittsburgh 1969

/92/ C. Pownall, R.F. Simmons
The Effect of Hydrogen Bromide on the Structure of Propane-Oxygen Flames Diluted with Argon
13th Symposium (International) on Combustion, 585 - 592, The Combustion Institute, Pittsburgh 1971

/93/ J. Warnatz
Elementarreaktionen in Verbrennungsprozessen
BWK 37 (1985), 11 - 19

/94/ J. Warnatz
The Structure of Laminar Alkane-, Alkene- and Acetylene Flames
18th Symposium (International) on Combustion, 369 - 384, The Combustion Institute, Pittsburgh 1981

/95/ M.C. Burdon, J.H. Burgoyne, F.J. Weinberg
The Effect of Methyl Bromide on the Combustion of some Fuel-Air Mixtures
5th Symposium (International) on Combustion, 647 - 651, Reinhold Publ. Co., New York 1955

/96/ M.J. Day, D.V. Stamp, K. Thompson, G. Dixon-Lewis
Inhibition of Hydrogen-Air and Hydrogen-Nitrous Oxide Flames by Halogen Compounds
13th Symposium (International) on Combustion, 705 - 712, The Combustion Institute, Pittsburgh 1971

/97/ G.B. Skinner
Inhibition of the Hydrogen-Oxygen Reaction by CF_3Br and CF_2BrCF_2Br
in: Halogenated Fire Suppressants (Richard Gann, Editor) ACS Symposium Series 16 (1975), 295 - 317

/98/ R.G. Gann
Initial Reactions in Flame Inhibition by Halogenated Hydrocarbons
in: Halogenated Fire Suppressants (Richard Gann, Editor) ACS Symposium Series 16 (1975), 318 - 340

/99/ N.J. Brown
Halogen Kinetics Pertinent to Flame Inhibition: A Review
in: Halogenated Fire Suppressants (Richard Gann, Editor) ACS Symposium Series 16 (1975), 341-375

/100/ R.M. Mills
Flame Inhibition with Electron Attachment as the First Step
Combustion and Flame 12 (1968), 513 - 520

/101/ R. Friedman, J.B. Levy
Inhibition of Methan-Air Flames by Gaseous Aluminum Chloride
Combustion and Flame 2 (1958), 105 - 107

/102/ E.M. Bulewicz, P.J. Padley
Catalytic Effect of Metal Additives on Free Radical Recombination Rates in $H_2+O_2+N_2$ Flames
13th Symposium (International) on Combustion, 73 - 80 The Combustion Institute, Pittsburgh 1971

/103/ E.M. Bulewicz, P.J. Padley
Photometric Investigations of the Behaviour of Chromium Additives in Premixed $H_2+O_2+N_2$ Flames
Proc. Roy. Soc. A 323 (1971), 377 - 400

/104/ D.E. Jensen, G.A. Jones
Catalysis of Radical Recombination in Flames by Iron
J. Chem. Phys. 60 (1974), 3421 - 3425

/105/ G. Dixon-Lewis, J.W. Linnett
The Effects of Organic Substances on the Upper Limits of Inflammibility of some Hydrogen-Carbon Monoxide-Air Mixtures
Proc. Roy. Soc. A 210 (1952), 48 - 69

/106/ A. Feugier
Action inhibitrice des Hydrocarbures dans la combustion de l`hydrogene
C.R. Acad. Sc. Paris, t.273 (1971), 428 - 431

/107/ W. Kaskan, J. Reuther
Limiting Equivalence Ratio, Dissociation, and Self-Inhibition in Premixed, Quenched, Fuel-Rich Hydrocarbon/Air Flames
16th Symposium (International) on Combustion, 1083 - 1095
The Combustion Institute, Pittsburgh 1977

/108/ K.H. Pieper, M. Fedtke, J. Welker
Die Beeinflussung der Kaltflammenoxydation von n-Heptan durch sauerstoffhaltige Mischkomponenten unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung von Methyl-t-butylether
Chem.Techn. (Leipzig) **33** (1981) 11, 33 - 36

/109/ J.C. Brocard, F. Baronnet, H.E. O'Neal
Chemical Kinetics of the Oxidation of Methyl Tert.-Butyl Ether (MTBE)
Combustion and Flame **52** (1983), 25 - 35

/110/ I. Keunen
Über den Einfluß der Inerten auf Zünd- und Verbrennungseigenschaften von Gasen
Gaswärme **9** (1960) **4**, 127 - 138

/111/ F. Schuster
Über den Einfluß inerter Bestandteile auf die Zündgrenzen von Gasen
Gaswärme **13** (1964) 5, 175 - 178

/112/ W.H. Clingman, R.S. Brokaw, R.N. Pease
Burning Velocities of Methane with Nitrogen-Oxygen, Argon-Oxygen, and Helium-Oxygen Mixtures
4th Symposium (International) on Combustion, 310 - 313,
The Williams and Wilkins Co., Baltimore 1953

/113/ C.E. Mellish, J.W. Linnett
The Influence of Inert Gases on some Flame Phenomena
4th Symposium (International) on Combustion, 407 - 420,
The Williams and Wilkins Co., Baltimore 1953

/114/ W. Kaskan
The Depedence of Flame Temperature on Mass Burning Velocity
6th Symposium (International) on Combustion, 134 - 143
Reinhold Publ. Co., New York 1957

/115/ K. Müller-Dethlefs, A. Schlader
The Effect of Steam on Flame Temperature, Burning Velocity and Carbon Formation in Hydrocarbon Flames
Combustion and Flame **27** (1976), 205 - 215

/116/ W. Hoffmann
OH-Strahlungsintensität und Flammengeschwindigkeit inhibierter vorgemischter Methan/Luft-Flammen
Chem.-Ing.-Tech. **45** (1973), 1131 - 1136

/117/ H. Wise, W.A. Rosser
Homogeneous and Heterogeneous Reactions of Flame Intermediates
9th Symposium (International) on Combustion, 733 - 746,
Academic Press, New York 1963

/118/ T. Mitani, T. Niioka
Extinction Phenomenon of Premixed Flames with Alkali Metal Compounds
Combustion and Flame 55 (1984), 13 - 21

/119/ S.J. Cook, R.F. Simmons
The Effect of Tetraethyl Lead on the Structure of Propane-Oxygen Flames Diluted with Argon
17th Symposium (International) on Combustion, 891 - 898,
The Combustion Institute, Pittsburgh 1979

/120/ V.S. Yumlu
Prediction of Burning Velocities of Carbon Monoxide-Hydrogen-Air Flames
Combustion and Flame 11 (1967), 190 - 194

/121/ V.S. Yumlu
Prediction of Burning Velocities of Saturated Carbon Monoxide-Air Flames by Application of Mixing Rules
Combustion and Flame 11 (1967), 389 - 396

/122/ T.G. Scholte, P.B. Vaags
The Burning Velocities of Hydrogen-Air Mixtures and Mixtures of Some Hydrocarbons with Air
Combustion and Flame 3 (1959), 495 - 524

/123/ J. Warnatz
The Structure of Freely Propagating and Burner Stabilized Flames in the H_2-CO-O_2 System
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83 (1979), 950 - 957

/124/ J.H. Burgoyne, C.F. Cullis, M.J. Lieberman
The Influence of Additives on the Reactions in Hydrogen-Chlorine Flames
12th Symposium (International) on Combustion, 943 - 955,
The Combustion Institute, Pittsburgh 1969
einschließlich Kommentar von K. Scheller

/125/ T. Urbanski
Chemistry and Technology of Explosives
Liquid Explosives Vol.3, Chapter II, 288 - 321;
Pergamon Press, Oxford 1967 und
Vol.4, CHapter 21, 568 - 576,
Pergamon Press, Oxford 1984

/126/ P. Widlok
Untersuchung von N_2O im Zündautoklaven bei verschiedenen Anfangsdrücken und verschiedenen Zusätzen
Unveröffentlichter Arbeitsbericht
Institut für Technische Chemie I, Erlangen 1982

/127/ Deutsches Museum München
Besucherinformation

/128/ J. Warnatz
Hydrocarbon Oxidation at High Temperatures
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87 (1983), 1008 - 1022

/129/ G. Dixon-Lewis, R.J. Simpson
Aspects of Flame Inhibition by Halogen Components
16th Symposium (International) on Combustion, 1111 - 1119,
The Combustion Institute, Pittsburgh 1976

/130/ G. Dixon-Lewis
Mechanism of Inhibition of Hydrogen-Air Flames by Hydrogen Bromide and Its Relevance to the General Problem of Flame Inhibition
Combustion and Flame 36 (1979), 1 - 14

/131/ S. Galant, J.P. Appleton
Theoretical Investigations of Inhibition Phenomena in Halogenated Flames
in: Halogenated Fire Suppressants (Richard G. Gann, Editor)
ACS Symposium Series 16 (1975), 407 - 427

/132/ C.K. Westbrook
Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogen Compounds
19th Symposium (International) on Combustion, 127 - 141,
The Combustion Institute, Pittsburgh 1982

/133/ L.A. Lovachev, V.T. Gontkovskaya, N.I. Ozerkovskaya
Kinetics of Hydrogen Oxidation
Part 2: Hydrogen Bromide Both als Inhibitor and Catalyst of Self-Ignition
Combustion Science and Technology 17 (1977), 143 - 151

/134/ N.J. Brown, R.M. Fristrom
A Two Zone Model of Flame Propagation Applied to H_2 + Air Flames and HCl Inhibited Flames
Fire and Materials 2 (1978) 3, 117 - 121

/135/ W. Berthold u.a.
Entwicklung einer Standardapparatur zur Messung von Explosionsgrenzen
Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984), 126 - 127

/136/ R.C. Weast (Ed.)
CRC Handbook of Chemistry and Physics
CRC Press, Inc., Boca Raton 1981

/137/ R. Müller
Einfluß der Zündenergie auf die Explosionsgrenzen von Gas-Luft-Gemischen unter der Variation von Druck und Temperatur
Dissertation, Erlangen 1977

/138/ N. Kalkert
Theoretische und experimentelle Untersuchung der Explosionskenndaten von Mischungen aus mehreren gas- und staubförmigen Brennstoffkomponenten und Luft
Fortschr.-Ber. VDI-Z. Reihe 3, Nr. 64
Düsseldorf 1982

/139/ H. Steen, T. Redecker
Explosionsgefahren beim Umgang mit Chlorkohlenwasserstoffen und deren Gemischen mit brennbaren Flüssigkeiten
Chem.-Ing.-Tech. 47 (1975), 263

/140/ P.B. Taylor, P.J. Foster
The Total Emissivities of Luminous and Non-Luminous Flames
Int. J. Heat Transfer 17 (1974), 1591 - 1605

/141/ A. Schönbucher, W. Brötz, A. Kettler
Radiale Verteilung von Emissionskoeffizienten im sichtbaren und infraroten Spektralbereich in n-Hexan- und Methanol-Tankflammen
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89 (1985), 484 - 490

/142/ M.J. Miller
The Relevance of Fundamental Studies of Flame Inhibition to the Development of Standards for the Halogenated Extinguishing Agent Systems
in: Halogenated Fire Suppressants (Richard Gann, Editor)
ACS Symposium Series 16 (1975), 65 - 93

/143/ S.G. Woinsky
Predicting Flammable-Material Classifications
Chemical Engineering, Nov. 27, 1972, 81 - 86

/144/ M. Kanury
Introduction to Combustion Phenomena
Gordon and Breach, New York 1984

/145/ G.L. Nelson, J.L. Webb
Oxygen Index of Liquids - Technique and Applications
J. Fire and Flammability 4 (1973), 210 - 226

/146/ E.R. Larsen
Halogenated Fire Extinguishants: Flame Suppression by a Physical Mechanism ?
in: Halogenated Fire Suppressants (Richard Gann, Editor)
ACS Symposium Series 16 (1975), 377 - 402

/147/ D.D. Agrawal, C.P. Gupta
Computer Program for Constant Pressure or Constant Volume Combustion Calculations in Hydrocarbon-Air Systems
Transactions of the ASME, Ser. A, J. Eng. for Power, 99 (1977), 246 - 256

/148/ Norbert Gütlein
Einfluß von Inhibitoren und Promotoren auf Explosionsgrenzen und Flammenfrontgeschwindigkeiten von Brenngas-Luft-Gemischen
Abschlußbericht des Forschungsvorhabens AIF 5491
Institut für Technische Chemie I, Erlangen 1983

Lebenslauf

Name:	Norbert Gütlein
geboren:	5. April 1957 in Erlangen
Familienstand:	ledig
Vater:	Johann Gütlein, technischer Angestellter
Mutter:	Helene Gütlein, Hausfrau
Schule:	1963 - 1967 Grundschule in Erlangen 1967 - 1976 Ohm-Gymnasium Erlangen
Studium:	1976 - 1982 Studium des Chemie-Ingenieurwesens, Abschlußrichtung Technische Chemie, an der Universität Erlangen-Nürnberg
Berufstätigkeit:	Seit 1.9.1982 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg

Druck: Copy Center 2000 Obere Karlstraße 30 8520 Erlangen